LASERSPEKTROSKOPISCHE UNTERSUCHUNGEN ZUR DIREKTEN SINGULETT-TRIPLETT-ABSORPTION

Inaugural - Dissertation
zur
Erlangung des Doktorgrades
der
Mathematisch - Naturwissenschaftlichen Fakultät
der
Universität Düsseldorf
vorgelegt von

Hans Bettermann

aus Bremerhaven

Düsseldorf
1983

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41543915_0082

LASERSPEKTROSKOPISCHE UNTERSUCHUNGEN ZUR DIREKTEN SINGULETT-TRIPLETT-ABSORPTION

Inaugural - Dissertation
zur
Erlangung des Doktorgrades
der
Mathematisch - Naturwissenschaftlichen Fakultät
der
Universität Düsseldorf
vorgelegt von

Hans Bettermann

aus Bremerhaven

Düsseldorf
1983

1. Berichterstatter: Prof. Dr. H.-H. Perkampus
2. Berichterstatter: Prof. Dr. D. Schmid

Tag der mündlichen Prüfung: 19.7.1983

Diese Arbeit wurde in der Zeit von Juli 1979 bis Juni 1983 im Institut für Physikalische Chemie I der Universität Düsseldorf unter Anleitung von Prof. Dr. H.-H. Perkampus durchgeführt.

Herrn Prof. Dr. H.-H. Perkampus möchte ich für die Anregung zur Bearbeitung dieses Themas, sein stetes Interesse am Fortgang der Arbeit und für seine Diskussionsbereitschaft herzlich danken.

Den Mitarbeitern der Werkstatt danke ich für die sorgfältige Anfertigung von Bauteilen für die verwendete Apparatur.

Für die Hilfen beim Aufbau der Meßapparatur möchte ich mich bei Herrn Klaus Kelbert bedanken.

Frau Margarete Bettermann danke ich für die umsichtige Reinschrift der Arbeit.

I N H A L T

1.	EINLEITUNG	1
2.	RESONANZ - RAYLEIGHSTREUUNG AM ERSTEN ANGEREGTEN TRIPLETTZUSTAND	3
2.1.	Einführung	3
2.2.	Die Intensität der Streustrahlung	5
2.2.1.	Die Wellenfunktionen virtueller Molekülzustände	6
2.2.2.	Das Übergangsmoment R der Streustrahlung	19
2.2.3.	Die Intensität der Rayleigh-streuung	21
2.2.4.	Der Polarisierbarkeitstensor	22
2.2.5	Das Übergangsmoment zwischen S_o und T_1	24
2.2.6	Zur Interpretation des Streulicht-spektrums	29
2.3.	Eine Größenabschätzung des Resonanzeffektes	3o
2.4.	Der experimentelle Aufbau	34
2.5.	Kühlung der Vidiconröhre	41
2.6.	Reinigung des Pyrens	42
2.7.	Aufnahme des Resonanz-Rayleighspektrums	43
2.8.	Das Resonanz-Rayleighspektrum des Pyrens	45
2.9.	Das Anregungsspektrum der verzögerten Fluoreszenz	5o
2.9.1.	Einführung	5o
2.9.2.	Apparative Veränderungen zur Messung der verzögerten Fluoreszenz	52

2.9.3.	Messung der verzögerten Fluoreszenz	55
2.9.4.	Interpretation des Anregungsspektrums der verzögerten Fluoreszenz	57
2.1o.	Vergleich zwischen Streu- und Fluoreszenzanregungsspektrum	59
3.	ABSORPTIONSMESSUNGEN INNERHALB DES LASERRESONATORS	61
3.1.	Einführung	61
3.2.	Das Lasersystem	69
3.2.1.	Die optischen Komponenten des Farbstofflaserresonators	69
3.2.2.	Das verstärkende Medium	71
3.2.3.	Die wellenlängenselektierenden Elemente im Resonator	72
3.2.4.	Probenhalter und Küvette	77
3.2.5.	Der opto-akustische Auskoppler (Cavity Dumper)	77
3.3.	Reduzierung der Leistungs-schwankungen von Pump-und Farbstofflaser	81
3.4.	Das Kühlsystem für den Ar^+-Laser	83
3.5.	Zur Durchführung der Messungen	85
4.	ZUSAMMENFASSUNG	94
	Literaturverzeichnis	95

1. Einleitung

Das energetisch niedrigste Triplettniveau organischer Moleküle liegt unterhalb der angeregten Singulettzustände und stellt damit den untersten angeregten Molekülzustand dar. Dieses Niveau kann auf zwei verschiedenen Wegen mit einem Elektron besetzt werden:

- nach Anregung in einen Singulettzustand und internal conversion innerhalb der angeregten Singulettzustände zum S_1 mit anschließendem intersystem crossing zum Triplettniveau

- oder durch direkte Anregung vom Singulettgrundzustand in das Triplettniveau.

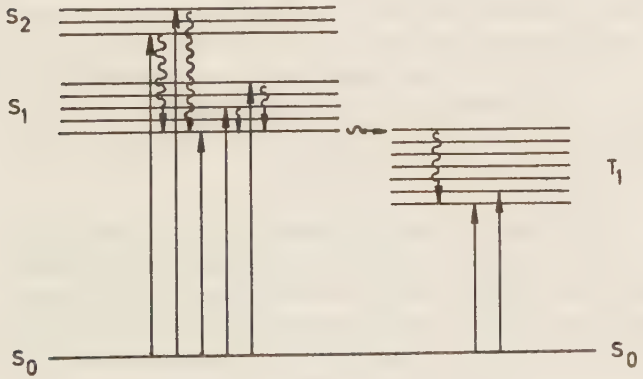


Abb. 1

Optische Übergänge zwischen Zuständen verschiedener Spinmultiplizität wie die Direktanregung von S_0 nach T_1 haben sehr geringe Übergangswahrscheinlichkeiten mit Extinktionskoeffizienten, die um sieben Zehnerpoten-

zen kleiner sind als vergleichbare Übergänge im Singulettsystem.

Um den Prozeß der Spinumkehr zu erleichtern, wurden zur Messung dieses Überganges in die untersuchten Moleküle Schweratome eingesetzt / 1 /, oder die Messungen in Lösungsmittelndurchgeführt, die Schweratome enthielten / 2 /.

Die Sättigung der Lösungen mit Sauerstoff oder Stickstoffmonoxid unter hohen Drücken / 3 / führten ebenfalls zu einer Steigerung der Absorption beim Übergang $S_o \rightarrow T_1$.

In der vorliegenden Arbeit wurde eine Meßmethode entwickelt, die es erlaubt, die sehr kleinen Extinktionskoeffizienten solcher Übergänge ohne externe Beeinflussung zu vermessen. Die Erhöhung der Nachweisempfindlichkeit wurde durch das Einsetzen der Absorptionsprobe in einen Laserresonator erreicht, der aus einem Farbstofflaser und einem elektrooptischen Auskoppler bestand. Alternative Untersuchungsmethoden zur Ermittlung des $S_o \rightarrow T_1$ Absorptionsspektrums stellen die Phosphoreszenzanregungsspektroskopie / 4 / und die Anregungsspektroskopie der verzögerten Fluoreszenz / 5 / dar.

Neben diesen beiden indirekten Methoden soll in dieser Arbeit gezeigt werden, daß auch die Lichtstreuung durch das angeregteTriplettniveau beeinflußt wird, und daß man dadurch zu einer weiteren indirekten Meßmethode gelangt, mit der die spezifischen Eigenschaften des ersten angeregten Triplettniveaus untersucht werden können.

2. Resonanz-Rayleighstreuung am ersten angeregten Triplettzustand.

2.1. Einführung

Lichtstreuung an einem Molekül entsteht dadurch, daß das elektrische Feld des einfallenden Lichtes eine Ladungsverschiebung im Molekül hervorruft und so ein Dipolmoment $\vec{\mu}$ induziert. Die Größe dieses Dipolmomentes ist proportional zur Feldstärke $\vec{E}$ am Ort des Moleküls und variiert mit der Frequenz ν des Erregerlichtes.

$$\vec{\mu} = \alpha \vec{E} \qquad (1)$$

Die Polarisierbarkeit α ist ein Tensor und charakteristisch für das untersuchte Molekül. Nach klassischer Vorstellung erzeugt dieser schwingende Dipol eine Sekundärwelle, deren Intensität proportional der vierten Potenz der Frequenz ν ist und mit dem Betragsquadrat der Dipolmomentsamplitude $\vec{\mu}_0$ wächst. / 6 /

$$I \sim \nu^4 |\vec{\mu}_0|^2 \qquad (2)$$

Streustrahlung, deren Frequenz gleich der Erregerlichtfrequenz ist, bezeichnet man als Rayleighstreuung. Sie hat den größten Anteil an der Gesamtstreuung des Moleküls. Daneben existiert eine Streustrahlung, die Ramanstreuung, deren Frequenzen um Molekülschwingungsfrequenzen von der Erregerlichtfrequenz verschoben sind.

Das Zustandekommen dieser Streustrahlung beruht auf einer Beeinflussung der Polarisierbarkeit durch die innermolekularen Bewegungen. Beschreibt man die Molekülschwingungen durch Normalkoordinaten, kann die Änderung eines Pola-

risierbarkeitstensorelementes $\bar{\alpha}$ durch eine Normalschwingung über eine Taylorentwicklung dargestellt werden / 7 /.

$$\bar{\alpha} = \bar{\alpha}_0 + \frac{\partial \bar{\alpha}}{\partial Q} Q + \ldots \qquad (3)$$

Die geringe Größe der Differentialquotienten erlaubt einen Abbruch nach dem linearen Glied. Das im Molekül induzierte Dipolmoment erhält durch die Gleichung (3) eine zusätzliche additive Komponente, die für die Intensität der Ramanstreuung der ausgewählten Normalschwingung verantwortlich ist.

In der quantenmechanischen Darstellung der Lichtstreuung wird die Verzerrung der Elektronenhülle durch sogenannte virtuelle Zustände / 8 / beschrieben. Diese Zustände heißen virtuell, weil sie ihre Existenz einzig dem Vorhandensein eines externen Feldes verdanken im Gegensatz zu den realen stationären Molekülzuständen. Innerhalb ihrer Lebensdauer, das ist der Zeitraum, in dem die fortschreitende Lichtwelle durch die Feldstärkenänderung am Ort des Moleküls die Polarisation der Elektronenhülle auf- und wieder abbaut, können die virtuellen Zustände Energie absorbieren und emittieren.

Im allgemeinen sind die Anregungslichtfrequenzen wesentlich kleiner als die Frequenzen der stationären Elektronenzustände des Moleküls. Die Frequenzabhängigkeit der Streulichtintensität ist dann nahezu nur über die vierte Potenz der Streulichtfrequenz gegeben.

Dies ändert sich drastisch, wenn sich die Anregungsfrequenzen wenig von den Eigenfrequenzen des Moleküls unterscheiden oder sogar mit ihnen zusammenfallen. Die dabei

resultierenden Änderungen im Streuverhalten des Moleküls werden durch Resonanz-Rayleigh- und Resonanz-Ramanspektren beschrieben.

Das Zustandekommen dieses Resonanzeffektes, seine Größe und die Lage des Resonanzstreuspektrums zum Absorptionsspektrum des Übergangs lassen sich unmittelbar aus der Streuintensitätsgleichung entnehmen. Deshalb wird diese Formel unter spezieller Berücksichtigung der Resonanz an Triplettzuständen und unter Kennzeichnung der notwendigen Näherungsschritte hergeleitet.

2.2. Die Intensität der Streustrahlung

Die Intensität der spontanen Emission aus einem angeregten molekularen Zustand m in einen energetisch niedrigeren Zustand n ist proportional der Energie $h \nu_{mn}$

$$I_{mn} = A_{mn} \; h \; \nu_{mn} \qquad (4)$$

Der Proportionalitätsfaktor A_{mn} ist der Einstein-A-Koeffizient und stellt ein Maß für die Wahrscheinlichkeit eines optischen Überganges zwischen den Zuständen m und n dar. / 9 /. Mit dem Brechungsindex n des Mediums, der Dielektrizitätskonstanten ε_0 und dem Verhältnis der Entartungsgrade beider Zustände

$$g = \frac{g_m}{g_n} \qquad (5)$$

bekommt der Einsteinkoeffizient den Wert

$$A_{mn} = \frac{64\,\pi^3\,\nu^3\,n^3\,g}{3\,\varepsilon_0\,h\,c^3}\,|R_{mn}|^2 \qquad (6)$$

und ist damit dem Quadrat des Übergangsmomentsbetrages proportional.

In der Emissionsspektroskopie wird R_{mn} aus den zeitunabhängigen Wellenfunktionen realer molekularer Zustände gebildet.

Benutzt man die Beziehung (4) für die Beschreibung von Raman- und Rayleighstreuung, muß das Übergangsmoment die Molekülwellenfunktion des elektronischen Grundzustandes und die Wellenfunktion eines sogenannten virtuellen Zustandes enthalten. Zur Formulierung der Streuintensität muß also die Wellenfunktion eines virtuellen Zustands entwickelt werden.

2.2.1. Die Wellenfunktionen virtueller Molekülzustände

Das elektromagnetische Feld des Lichtes in der Umgebung eines isolierten Moleküls verzerrt dessen Elektronenhülle. Dies hat seine Ursache in der durch das äußere Feld auf die gebundenen Elektronen angreifenden Kräfte. Beschränkt man sich zunächst auf ein einzelnes gebundenes Elektron, das sich mit konstanter Geschwindigkeit $\vec{v}$ bewegt, so setzt sich die Kraft

$$\vec{K} = e \left(\vec{E} + \vec{v} \times \vec{B} \right) \qquad (7)$$

aus einer durch das elektrische Feld der Feldstärke $\vec{E}$ erzeugten Komponente und der Lorenzkraft zusammen, die das magnetische Feld der Feldstärke $\vec{B}$ verursacht. Mit der Einführung des Vektorpotentials A durch

$$\vec{H} = \nabla \times \vec{A} \quad \text{und} \quad \vec{E} = - \frac{\partial \vec{A}}{\partial t} \qquad (8)$$

für das elektromagnetische Feld des Lichtes, läßt sich die Kraft $\vec{K}$ in Abhängigkeit von nur noch einer Feldvariablen darstellen. Das Vektorpotential ist eine vom Ort und der Zeit abhängige Funktion A (x,y,z) mit

$$d\vec{A} = \frac{\partial \vec{A}}{\partial t} dt + \frac{\partial \vec{A}}{\partial x} dx + \frac{\partial \vec{A}}{\partial y} dy + \frac{\partial \vec{A}}{\partial z} dz \qquad (9)$$

Setzt man

$$\vec{v}_x = \frac{d\vec{x}}{dt} \qquad (10)$$

und für die restlichen Raumrichtungen die entsprechenden Ausdrücke ein, dann wird

$$\frac{d\vec{A}}{dt} = \frac{\partial \vec{A}}{\partial t} + \vec{v} \, \nabla \vec{A} \qquad (11)$$

Damit läßt sich Gleichung (7) unter Anwendung des Elektronenimpulses $\vec{p}$ aus

$$\vec{K} = \frac{d\vec{p}}{dt} \qquad (12)$$

und der Identität

$$\nabla (\vec{A}\,\vec{v}) = \vec{v}\,\nabla\vec{A} + \vec{v} \times (\nabla \times \vec{A}) \qquad (13)$$

in

$$\frac{d}{dt} (\vec{p} + e\,\vec{A}) = \nabla (\vec{A}\,\vec{v}) \qquad (14)$$

überführen. Das Produkt $e\vec{A}$ hat die Einheit eines Impulses und ergänzt $\vec{p}$ zum Gesamtimpuls $\vec{p}_e$ des Elektrons; das Skalarprodukt $\vec{A}\,\vec{v}$ ist eine Arbeit.
H ist die Hamiltonfunktion des Elektrons im Molekül ohne den Einfluß eines externen Feldes.

$$H = \frac{p^2}{2m} + V_o \qquad (15)$$

V_0 ist die potentielle Energie und m die Masse des Elektrons. Durch den Einfluß des Lichtes mit

$$\vec{p} = \vec{p}_e - e\,\vec{A} \qquad (16)$$

ändert sich die Hamiltonfunktion zu

$$H = \frac{(\vec{p}_e - e\,\vec{A})^2}{2\,m} + V_o \qquad (17)$$

Für ein Mehrelektronensystem im elektromagnetischen Strahlungsfeld setzt sich die kinetische Energie additiv aus den Komponenten der einzelnen Elektronen zusammen:

$$H = \sum_i \frac{1}{2m} \left(\vec{p}_i - e \vec{A} \right)^2 + V \qquad (18)$$

(V ist die potentielle Energie des Elektronensystems.)
Der zum Elektronenimpuls gehörige Operator ist /1o/

$$\frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x} = - i \hbar \frac{\partial}{\partial x} \qquad (19)$$

so daß sich der Hamiltonoperator $\underline{H}$ gemäß (18) zu

$$\underline{H} = \sum_i \left(-\frac{1}{2m} \hbar^2 \nabla_i^2 + \frac{i\hbar e}{2m} \nabla_i \vec{A} + \frac{i\hbar e}{m} \vec{A} \nabla_i + \frac{e^2}{2m} |\vec{A}|^2 \right) + \underline{V} \qquad (20)$$

ergibt. Das letzte Glied im Summanden des kinetischen Energieoperators wird durch das Quadrat der Ladung und durch den bei den Messungen benutzten Intensitätsbereich der Strahlung sehr klein gegenüber den anderen Termen und gleich Null gesetzt. Die Divergenz des Vektorpotentials ist für das elektromagnetische Feld des Lichtes gleich Null / 11 /, so daß sich der Operator der kinetischen Energie in zwei Teile zerlegen läßt:

$$\underline{H} = \sum_i \left(- \frac{1}{2m} \hbar^2 \nabla_i^2 \right) + \underline{V} + i \hbar e \sum_i \frac{1}{m} \vec{A} \nabla_i \qquad (21)$$

$$\underline{H} = \underline{H}_o + \underline{H}' \qquad (22)$$

Der Hamiltonoperator setzt sich also additiv aus dem Operator $\underline{H}$ des durch das Licht unbeeinflußten Moleküls und einem Störoperator $\underline{H'}$ zusammen, der durch das Vektorpotential zeitabhängig ist. Die zu $\underline{H}$ gehörigen Wellenfunktionen bestimmen sich aus einer zeitabhängigen Störungsrechnung / 12 /.

Die zeitabhängigen Schrödingergleichungen der Operatoren $\underline{H}$ und $\underline{H}_o$ lauten für beliebige Molekülzustände n

$$\underline{H}\,\Psi_n = i\hbar\frac{\partial\Psi_n}{\partial t} \tag{23}$$

und

$$\underline{H}_o\,\Psi_n^o = i\hbar\frac{\partial\Psi_n^o}{\partial t} \tag{24}$$

Die Wellenfunktion Ψ_n wird aus den orthogonalen Basisfunktionen Ψ_n^o durch den linearen Ansatz

$$\Psi_n = \sum_k c_k(t)\,\Psi_k^o \tag{25}$$

gebildet. Damit gilt:

$$\sum_k c_k(t)\underline{H}_o\Psi_k^o + \sum_k c_k(t)\underline{H}'\Psi_k^o = i\hbar\sum_k \frac{dc_k(t)}{dt}\Psi_k^o + i\hbar\sum_k c_k(t)\frac{\partial\Psi_k}{\partial t} \tag{26}$$

bzw.

$$\sum_k c_k(t)\, \underline{H}'\psi_k^0 = i\hbar \sum_k \frac{dc_k(t)}{dt}\, \psi_k^0 \qquad (27)$$

Multiplikation der Gleichung (27) mit der konjugiert komplexen Wellenfunktion ψ_m^{0*} ergibt die Ableitung der Koeffizientenfunktion nach der Zeit

$$\frac{dc_m}{dt} = -\frac{i}{\hbar} \sum_k c_k \int_V \psi_m^{0*} \underline{H}'\, \psi_k^0\, d\tau \qquad (28)$$

Das Integral wird durch die Form des Störoperators zu

$$\int_V \psi_m^{0*} \underline{H}'\, \psi_k^0\, d\tau = \frac{ie\hbar A}{m} \sum_i \int_V \psi_m^{0*} \nabla_i\, \psi_k^0\, d\tau \qquad (29)$$

Die Wellenfunktionen des ungestörten Moleküls, Lösungen von Gleichung (24), lassen sich in 2 Teilfunktionen zerlegen

$$\psi_n^0 = \Phi_n \exp\left(-i \frac{E_n}{\hbar} t\right) \qquad (30)$$

bzw. für die konjugiert komplexe Funktion

$$\psi_n^{0*} = \Phi_n^* \exp\left(i \frac{E_n}{\hbar} t\right) \qquad (31)$$

(E_n ist der Energieeigenwert des Zustandes n)

von denen Φ_n^0 von den Elektronenkoordinaten abhängig ist und die Exponentialfunktion von der Zeit. Diese werden in Gleichung (29) eingesetzt und mit der Beziehung / 13 /

$$\int_V \Phi_m^{0*} \nabla_i \Phi_k^0 \, d\tau = \frac{2m}{\hbar^2} (E_m - E_k) \int_V \Phi_m^{0*} \underline{x}_i \Phi_k^0 \, d\tau \quad (32)$$

wird das Integral

$$\int \Psi_m^{0*} \underline{H}' \Psi_k^0 d\tau = -\frac{ei}{\hbar}(E_m - E_k) A \sum_i \int_V \Phi_m^{0*} \underline{x}_i \Phi_k^0 d\tau \exp\left(i \frac{(E_m - E_k)}{\hbar} t \right) \quad (33)$$

Das Integral ist also proportional dem Übergangsmoment

$$M_{mk} = \sum_i \int_V \Phi_m^{0*} e \, \underline{x}_i \, \Phi_k^0 \, d\tau \quad (34)$$

Die Funktion c_m bleibt dadurch skalar, da das Übergangsmoment als vektorielle Größe mit dem Vektorpotential skalar multipliziert wird.

Ist das Molekül vor der Wechselwirkung mit elektromagnetischer Strahlung im Zustand n=0, so ist $c_0 = 1$, und alle übrigen Koeffizientenfunktionen c_k verschwinden zur Zeit $t = 0$. Auch bei den sehr kleinen Wechselwirkungszeiten der Elektronenanregungsvorgänge (10^{-14} s bis 10^{-15} s) werden die Werte der c_k nur geringfügig von Null abweichen, so daß in guter Näherung nur c_0 beachtet werden muß. Somit reduziert sich Gleichung (28) auf

$$\frac{dc_m}{dt} = \frac{2}{\hbar^2} A M_{mo} (E_m - E_o) \exp\left(i \frac{(E_m - E_o)}{\hbar} t \right) \quad (35)$$

Optische Übergänge besitzen eine endliche Linienbreite. Dies hat seine Ursache in der Dämpfung der durch das äußere Feld erzwungenen Schwingungen der Elektronen. Das Übergangsmoment als quantenmechanische Beschreibungsform der Dipolmomentsänderung bekommt ein zeitabhängiges Dämpfungsglied exp (- $\gamma_m t$) hinzugefügt.

$$\frac{dc_m}{dt} = \frac{2}{\hbar^2} AM_{mo}(E_m-E_o) \exp\left(i \frac{(E_m-E_o)}{\hbar} t \right) \exp(-\gamma_m t) \quad (36)$$

Die Konstanten γ_m sind bei Einstrahlung in stationäre Zustände gleich der reziproken Lebensdauer dieser Niveaus. Das von einem Farbstofflaser auf die Probe fallende Anregungslicht soll vereinfacht durch linear polarisierte ebene Wellen dargestellt werden. Infolgedessen ergibt sich das zeitabhängige Vektorpotential / 14 / :

$$A = \frac{1}{2} A_o \{ \exp (2\pi i\nu t) + \exp (-2\pi i\nu t) \} \quad (37)$$

Damit läßt sich Gleichung (36) integrieren:

$$c_m = \frac{i}{\hbar} A_o M_{mo} (E_m-E_o) \left(\frac{\exp\left[i \frac{E_m-E_o+h\nu+i\hbar\gamma_m}{\hbar} t \right]}{E_m-E_o+h\nu+i\hbar\gamma_m} + \frac{\exp\left[i \frac{E_m-E_o-h\nu+i\hbar\gamma_m}{\hbar} t \right]}{E_m-E_o-h\nu+i\hbar\gamma_m} \right) \quad (38)$$

Zur Zeit t = o sind alle c_m Null, so daß die Integrationskonstante J den Wert

$$J = -\frac{i}{\hbar} A_o M_{mo} (E_m - E_o) \frac{1}{E_m - E_o + h\nu + i\hbar\gamma_m} + \frac{1}{E_m - E_o - h\nu + i\hbar\gamma_m} \quad (39)$$

haben muß. Die Integrationskonstante enthält nur zeitunabhängige Glieder. Innerhalb der zeitabhängigen Störung durch das Feld wird sie in die zeitabhängigen Koeffizientenfunktionen nicht aufgenommen.

Mit der Bestimmung der Koeffizientenfunktionen ergibt sich die Wellenfunktion eines virtuellen Zustandes:

$$\Psi_{vir} = \Psi_o^0 + \sum_m c_m \Psi_m^0 \quad (40)$$

Ein virtueller Zustand ist in der Darstellung der Störungstheorie, dies zeigt Gleichung (4o), eine zeitabhängige Verzerrung der Elektronenkonfiguration des Grundzustandes. Die Form dieser Verzerrung wird dabei primär durch die Größe der Koeffizientenfunktionen c_m (t) und damit verbunden durch den Einfluß der Wellenfunktionen Ψ_m bestimmt.

Die einfachste Darstellung einer Wellenfunktion eines stationären Molekülzustandes erfolgt durch die Born-Oppenheimer Näherung / 15 /. Darin wird die Wellenfunktion als Produkt einer Elektronenwellenfunktion Φ_e und einer Wellenfunktion Θ beschrieben, die die Kernbewegungen erfaßt. Die Elektronenfunktion ist dabei nur von den Elektronenkoordinaten $q = (x_1,\ldots,z_n)$ bei festgehaltenen Kernlagen abhängig. Θ ist nur eine Funktion der Kernkoordinaten $Q = (X_1,\ldots,Z_m)$.

$$\Phi = \Phi_e(q)\,\Theta(Q) \qquad (41)$$

Die Konsequenzen dieser Näherung erkennt man durch Einsetzen von Φ in die Schrödingergleichung. Da sich der zugehörige Hamiltonoperator aus dem Operator der kinetischen Energie T_e der Elektronen

$$T_e = -\frac{\hbar^2}{2m}\sum_i\left(\frac{\partial^2}{\partial x_i^2}+\frac{\partial^2}{\partial y_i^2}+\frac{\partial^2}{\partial z_i^2}\right) \qquad (42)$$

dem der kinetischen Energie T_K der Kerne

$$T_K = \frac{\hbar^2}{2}\sum_j\frac{1}{M_j}\left(\frac{\partial^2}{\partial X_j^2}+\frac{\partial^2}{\partial Y_j^2}+\frac{\partial^2}{\partial Z_j^2}\right) \qquad (43)$$

sowie aus den Operatoren der potentiellen Energie der Elektronen V_e und der Kerne V_N additiv zusammensetzt, läßt sich diese Schrödingergleichung unter Verwendung des Born-Oppenheimer-Ansatzes in 2 Differentialgleichungen zerlegen.

$$\sum_j\left(\frac{\partial^2\Phi_e}{\partial x_j^2}+\frac{\partial^2\Phi_e}{\partial y_j^2}+\frac{\partial^2\Phi_e}{\partial z_j^2}\right)+\frac{8\pi^2 m}{h}\left(E_e - V_e\right)\Phi_e = 0 \qquad (44)$$

$$\sum_k\frac{1}{M_k}\left(\frac{\partial^2\Theta}{\partial x_k^2}+\frac{\partial^2\Theta}{\partial y_k^2}+\frac{\partial^2\Theta}{\partial z_k^2}\right)+\frac{8\pi^2}{h}\left(E_{ges}-E_e-V_N\right)\Theta = 0 \qquad (45)$$

Die Separation der Elektronen- von der Kernbewegung gelingt nur, wenn

$$\sum_k \frac{2}{M_k} \left(\frac{\partial \Phi_e}{\partial x_k} \frac{\partial \Theta}{\partial x_k} + \ldots + \Theta \frac{\partial^2 \Phi_e}{\partial x_k^2} \right) \qquad (46)$$

gleich Null ist, d.h. die Beeinflussung der Elektronenwellenfunktion durch die Kernlagenveränderung

$$\frac{\partial \Phi_e}{\partial x_k} \quad \text{und} \quad \frac{\partial^2 \Phi_e}{\partial x_k^2}$$

vernachlässigbar gering ist.

Die Born-Oppenheimer Näherung gilt also nur unter der Voraussetzung, daß die Elektronenwellenfunktion nicht gleichzeitig Funktion der Kernkoordinaten ist.

Dies ist aber dann der Fall, wenn sich die Potentialhyperflächen zweier Elektronenzustände nahekommen /16/, wie in der Sequenz der angeregten Niveaus eines Moleküls. Kleine Änderungen der Kernkoordinaten haben dann einen großen Einfluß auf die Elektronenwellenfunktion.

Durch die Herzberg-Teller Näherung wird dem Rechnung getragen / 17 /.

Der Einfluß der Kernbewegung auf die Elektronenbewegung verändert die Elektronenenergie und damit den Elektronen-Hamiltonoperator. Werden die Kernbewegungen durch Normalkoordinaten des Moleküls ausgedrückt, läßt sich der Hamiltonoperator der Elektronenenergie in einer Taylorentwicklung nach einer Normalkoordinate Q um deren Gleichgewichtslage (Q = 0) ausdrücken:

$$H(Q) = H_o + \left.\frac{\partial H}{\partial Q}\right|_o Q + \left.\frac{\partial^2 H}{\partial Q^2}\right|_o Q^2 + \ldots\ldots\ldots \quad (47)$$

H_0 ist in dieser Reihe der Hamiltonoperator des Moleküls in der Gleichgewichtslage.

Die Auslenkungen der Kerne bei Schwingungsvorgängen sind sehr klein und liegen in der Größenordnung von Zehntel bis Hundertstel Angström, wenn man die Schwingungsfrequenzen und Bindungsverhältnisse zweiatomiger Moleküle zugrundelegt. Geht man außerdem davon aus, daß die Kernauslenkungen nur kleine Veränderungen des Hamiltonoperators zur Folge haben, so sind die Produkte aus Potenzen der Normalkoordinaten und den Ableitungen des Hamiltonoperators ab dem zweiten Glied in der Reihenentwicklung zu vernachlässigen. Die zu

$$H(Q) = H_o + \left.\frac{\partial H}{\partial Q}\right|_o Q \quad (48)$$

gehörenden Wellenfunktionen $\Phi(q,Q)$ können dadurch aus einer zeitunabhängigen Störungsrechnung 1.Ordnung erhalten werden. Die Wellenfunktion $\Phi(q,Q)$ des Zustandes der Quantenzahl n ist dann aus der Summe

$$\Phi_n(q,Q) = \Phi_n(q,0) + \sum_k \frac{\left\langle \Phi_n \left| \frac{\partial H}{\partial Q} Q \right| \Phi_k \right\rangle}{E_n - E_k} \Phi_k(q,0) \quad (49)$$

der Elektronenfunktion in den Gleichgewichtslagen der Kerne zu entwickeln. Mit

$$c_{nk} = \frac{< \Phi_n \left| \frac{\partial H}{\partial Q} \right| \Phi_k >}{E_n - E_k} \qquad (50)$$

und

$$< \Phi_n \left| \frac{\partial H}{\partial Q} Q \right| \Phi_k > = < \Phi_n \left| \frac{\partial H}{\partial Q} \right| \Phi_k > Q \qquad (51)$$

wird die Wellenfunktion Φ (q,Q) zu

$$\Phi_n(q,Q) = \Phi_n(q,0) + \sum_k c_{nk} Q \Phi_k(q,0) \qquad (52)$$

Da der Störoperator nur auf den Elektronen-Hamilton-operator wirkt, bleibt der Hamiltonoperator für die Kern-bewegungen unbeeinflußt. Die Gesamtwellenfunktion kann also weiter durch einen Produktansatz aus Elektronenwellen-funktion und Kernwellenfunktion beschrieben werden.

Der Grundzustand $\Phi_o(q,Q)$ wird wegen der großen Energie-differenzen im Nenner der Koeffizienten c_{ok} durch die übri-gen Elektronenzustände über irgendeine Normalkoordinate nur sehr schwach gestört werden können, so daß

$$\Phi_o(q,Q) = \Phi_o(q,0) \qquad (53)$$

gesetzt werden kann. Die Beschreibung der übrigen Niveaus durch die Herzberg-Teller-Wellenfunktionen wird aufgrund des Störansatzes auch die Energieeigenwerte verändern.

Die Potentialhyperflächen der angeregten Zustände liegen dichter beieinander, so daß hier bei passend gewählten Q merkliche Einflüsse zur Geltung kommen. Diese Molekülfunktionen in der Herzberg-Tellerschen Darstellung schließen die Born-Oppenheimer Näherung als Spezialfall mit ein. Sie stellen einen verallgemeinerten Ansatz bei Molekülwellenfunktionen dar.

Welches Q eine Kopplung verschiedener Elektronenzustände bewirken kann, ergibt sich aus den Symmetrieeigenschaften der beteiligten Elektronenfunktion $\Phi(q,Q)$, der Normalkoordinate und des Störoperators.

2.2.2. Das Übergangsmoment R der Streustrahlung

Bei der Streuung erfolgt die Emission in den Molekülzustand n = O aus einem virtuellen Niveau, so daß das Übergangsmoment R die Form

$$R = \int_V \Psi_o^{0*} \sum_i e \, \underline{x}_i \, \Psi_{vir} \, d\tau \qquad (54)$$

annimmt.

Einsetzen von (4o) in die obige Gleichung liefert

$$R = \int_V \Psi_o^{0*} \underline{R} \, \Psi_o^0 \, d\tau + \sum_m c_m \int_V \Psi_o^{0*} \underline{R} \, \Psi_m^0 \, d\tau \qquad (55)$$

mit $\underline{R} = \sum_i . e \, \underline{x}_i$

Das erste Integral erbringt keinen Beitrag zum Übergangsmoment, da es nur die Wellenfunktionen des Endzustandes enthält.

Mit $E_{mo} = E_m - E_o$ und der Verwendung von (3o) und (31) für das Integral

$$\int_V \Phi_o^{0*} \underline{R} \, \Phi_m^0 \, d\tau = \int_V \Phi_o^{0*} \underline{R} \, \Phi_m^0 \, d\tau \exp\left(-i \frac{E_{mo}}{\hbar} t\right) \qquad (56)$$

$$= R_{om} \exp\left(-i \frac{E_{mo}}{\hbar} t\right) \qquad (57)$$

wird das Übergangsmoment zu

$$R = \sum_m \frac{1}{\hbar} A_o M_{mo} R_{om} E_{mo} \left(\frac{\exp\{i(2\pi\nu+\gamma_m)t\}}{E_{mo}+h\nu+i\hbar\gamma_m} + \frac{\exp\{-i(2\pi\nu-\gamma_m)t\}}{E_{mo}-h\nu+i\hbar\gamma_m} \right) \qquad (58)$$

Im Falle von Resonanzstreuung, also $E_{mo} \approx h\nu$, sind die Konstanten γ_m durch die Lebensdauern der stationären Zustände wesentlich kleiner als $2\pi\nu$ und können in den Exponentialfunktionen übergangen werden.

Durch die Gleichung (8) kann die Feldstärke E_0 in das Übergangsmoment eingebracht werden. Umformen ergibt

$$R = \sum_m \frac{E_{mo}}{h\nu} \frac{1}{E_{mo}-h\nu+i\hbar\gamma_m} - \frac{1}{E_{mo}+h\nu+i\hbar\gamma_m} E_o M_{mo} R_{om} \qquad (59)$$

beziehungsweise

$$R = \sum_m \frac{E_o}{h}\left(\frac{M_{mo}R_{om}}{\nu_m+\nu+i\gamma_m/2\pi} + \frac{M_{mo}R_{om}}{\nu_m-\nu+i\gamma_m/2\pi}\right) \qquad (60)$$

2.2.3. Die Intensität der Rayleighstreuung

Unter Verwendung von (4) und (6) errechnet sich die Intensität der Rayleighstreuung pro Flächeneinheit

$$I_s = \frac{16\pi^2\nu^4 n^3 g}{3\varepsilon_o c^3}\,\frac{E_o^2}{h^2}\cdot\sum_m\left(\frac{M_{mo}R_{om}}{\nu_m+\nu+i\gamma_m/2\pi} + \frac{M_{mo}R_{om}}{\nu_m-\nu+i\gamma_m/2\pi}\right)^2 \qquad (61)$$

Mit $I_o = c\varepsilon_o E_o^2$ für die Anregungslichtintensität pro Flächeneinheit wird Gleichung (61) zu

$$I_s = \frac{16\pi^2\nu^4 n^3 g}{3\varepsilon_o c^4 h^2}\,I_o\cdot\sum_m\left(\frac{M_{mo}R_{om}}{\nu_m+\nu+i\gamma_m/2\pi} + \frac{M_{mo}R_{om}}{\nu_m-\nu+i\gamma_m/2\pi}\right)^2 \qquad (62)$$

Strebt wie im Falle der Resonanz die Erregerlichtintensität gegen die Frequenz eines stationären Molekülzustandes, wird der Term

$$\frac{M_{mo}R_{om}}{\nu_m-\nu+i\gamma_m/2\pi}$$

groß gegenüber

$$\frac{M_{mo} R_{om}}{\nu_m + \nu + i\gamma_m/2\pi}$$

da γ_m sehr viel kleiner ist als $2\nu_m$ bzw. 2ν

Im sichtbaren Spektralbereich liegen die Frequenzen bei ungefähr 10^{14} Hz, während der reziproke Wert der Lebensdauer eines Zustandes um Zehnerpotenzen kleiner ist.

Deshalb wird in der Umgebung stationärer Molekülzustände die Intensität der Rayleighstreuung auf

$$I_s = \frac{16\pi^2\nu^4 n^3 g}{3\epsilon_o^2 c^4 h^2} I_o \left\{ \sum_m \frac{M_{mo} R_{om}}{\nu_m - \nu + i\gamma_m/2\pi} \right\}^2 \qquad (63)$$

reduziert.

2.2.4. Der Polarisierbarkeitstensor

In den Gleichungen zur Gewinnung der Streuintensitätsformel wurde das Vektorpotential bzw. der Feldstärkenvektor mit den Vektoren der Übergangsmomente verknüpft. $\vec{A}_0$ bzw. $\vec{E}_0$ wurden skalar mit $\vec{M}_{mo}$ multipliziert und diese Größe dem Vektor $\vec{R}_{om}$ hinzugefügt. Eine derartige Verknüpfung dieser Vektoren ist identisch mit den skalaren Produkten aus Feldstärkenvektor (Vektorpotential) und dyadischem Produkt ($\vec{M}_{mo}\ \vec{R}_{om}$) der Übergangsmomentsvektoren.

$$(\vec{E}_o \cdot \vec{M}_{mo}) \vec{R}_{om} = \vec{E}_o (\vec{M}_{mo}\ \vec{R}_{om}) \qquad (64)$$

Die Summanden des Übergangsmomentsvektors R der Streustrahlung enthalten also dyadische Produkte.

Mit den Einheitsvektoren des moleküleigenen kartesischen Koordinatensystems $\vec{i}, \vec{j}$ und $\vec{k}$ werden die Übergangsmomente durch ihre Komponenten in Richtung der Koordinatenachsen zusammengesetzt.

$$\vec{M}_{mo} = M_{mo}(x)\,\vec{i} + M_{mo}(y)\,\vec{j} + M_{mo}(z)\,\vec{k} \qquad (65)$$

$$\vec{R}_{om} = R_{om}(x)\,\vec{i} + R_{om}(y)\,\vec{j} + R_{om}(z)\,\vec{k} \qquad (66)$$

Das dyadische Produkt $(\vec{M}_{mo}\vec{R}_{om})$ hat durch die Gleichungen (65) und (66) die Form einer 3 x 3 Matrix

$$(\vec{M}_{mo}\vec{R}_{om}) = \begin{pmatrix} M_{mo}(x)R_{om}(x) & M_{mo}(x)R_{om}(y) & M_{mo}(x)R_{om}(z) \\ M_{mo}(y)R_{om}(x) & M_{mo}(y)R_{om}(y) & M_{mo}(y)R_{om}(z) \\ M_{mo}(z)R_{om}(x) & M_{mo}(z)R_{om}(y) & M_{mo}(z)R_{om}(z) \end{pmatrix}$$

Diese Matrix ist der Polarisierbarkeitstensor α des Moleküls. Bezeichnen σ und τ Richtungen des molekülinternen Koordinatensystems, so sind die Polarisierbarkeitstensorelemente

$$\alpha_{\sigma\tau} = M_{mo}(\sigma)\, R_{om}(\tau) \qquad (67)$$

Die Form des Polarisierbarkeitstensors, speziell welche seiner Elemente gleich Null sind, wird durch die Symmetrie des Moleküls bestimmt / 18 /.

Die Streuintensität erhält dann unter Einbeziehung von Gleichung (64) die Gestalt

$$I_s = \frac{16\pi^2\nu^4 n^3 g}{3\varepsilon_o^2 c^4 h^2} I_o \left[\sum_{\sigma,\tau} \sum_{m} \frac{M_{mo}(\sigma) R_{om}(\tau)}{\nu_m - \nu + i\gamma_m/2\pi} \right]^2 \qquad (68)$$

2.2.5. Das Übergangsmoment zwischen S_o und T_1

Das Übergangsmoment M zwischen dem Triplettzustand m der Wellenfunktion ${}^3\Phi_m$ und dem Singulettzustand n mit ${}^1\Phi_n$

$$M = \left\langle {}^3\Phi_m^* \middle| \sum_i e \vec{r}_i \middle| {}^1\Phi_n \right\rangle \qquad (69)$$

ist durch die Orthogonalität der Spinfunktionen beider Zustände stets Null.

Danach könnten Elektronenübergänge zwischen diesen Zuständen nicht erfolgen, was im Widerspruch zu den experimentellen Resultaten der Absorptions- und Phosphoreszenzspektren steht.

Dieser Widerspruch ist darauf zurückzuführen, daß in Gleichung (69) davon ausgegangen wurde, daß in atomaren oder molekularen Systemen reine Singulett- und Triplettzustände nebeneinander existieren. Dies wird aber durch die Spin-Bahn-Wechselwirkung der Elektronen durchbrochen / 19 /.

Das um einen Kern sich bewegende Elektron erzeugt ein Magnetfeld, in dem sich das magnetische Moment des Elektronenspins ausrichtet. Die Wechselwirkungsenergie H' zwischen dem magnetischen Moment $\vec{\mu}$ des Elektrons und dem Magnetfeld, das durch die Bewegung des Elektrons mit konstanter Geschwindigkeit $\vec{v}$ im elektrischen Feld des Kerns mit der Feldstärke $\vec{E}$ hervorgerufen wird, ist

$$H' = - \vec{\mu} (\vec{E} \times \vec{v}) \qquad (70)$$

Das magnetische Moment $\vec{\mu}$ ist über das Bohrsche Magneton mit dem Spinvektor $\vec{s}$ verknüpft.

$$\vec{\mu} = - \frac{|e|}{2m} \vec{s} \qquad (71)$$

(m ist die Masse des Elektrons)
Aus beiden Gleichungen erhält man

$$H' = \frac{e}{2m} \vec{s} (\vec{E} \times \vec{v})$$

$$= \frac{e}{2m^2} \vec{s} (\vec{E} \times m \vec{v}) \qquad (72)$$

Im zentrosymmetrischen Coulombfeld eines einzelnen Kerns ist die Feldstärke eine Funktion des Abstandes r zwischen Elektron und Kern:

$$\vec{E} = \frac{1}{4\pi\varepsilon_o} \frac{Ze}{r^3} \vec{r} \qquad (73)$$

Die Wechselwirkungsenergie nimmt dann den Ausdruck

$$H' = \frac{e^2}{8\pi\varepsilon_o m^2 r^3} \left(\vec{r} \times m \vec{v} \right) \vec{s} \qquad (74)$$

an.

Beschreibt $\vec{l}$ den Bahndrehimpuls in (74) , so wird

$$H' = A(r) \vec{l} \vec{s} \qquad (75)$$

In dem Mehrelektronenverband eines Moleküls ist das Potentialfeld durch die Anordnung der Kerne vorgegeben. Mc Clure zeigte / 2o /, daß in guter Näherung jeder Kern getrennt seinen Beitrag zur Wechselwirkungsenergie liefert und daß das Potentialfeld um jedes Atom in Kernnähe näherungsweise kugelsymmetrisch ist. Damit setzt sich der Hamiltonoperator $\underline{H}'$ der Gesamtwechselwirkungsenergie für das Molekül additiv aus den Anteilen der einzelnen Elektronen zusammen.

$$\underline{H}' = \sum_i A_i \underline{l}_i \underline{s}_i \qquad (76)$$

An der Mischung von einem Singulett- und einem Triplettzustand sind zwei Elektronen beteiligt. Damit ist:

$$H' = A_1 \underline{l}_1 \underline{s}_1 + A_2 \underline{l}_2 \underline{s}_2 \qquad (77)$$

$$= \frac{1}{2} \left((A_1 \underline{l}_1 + A_2 \underline{l}_2) (\underline{s}_1 + \underline{s}_2) \right.$$

$$\left. + (A_1 \underline{l}_1 - A_2 \underline{l}_2) (\underline{s}_1 - \underline{s}_2) \right) \qquad (78)$$

Ein Singulettspinzustand ist gegenüber Vertauschung der Spinkoordinaten symmetrisch, ein Triplettzustand antisymmetrisch. Da ($\underline{s}_1 - \underline{s}_2$) gegenüber Spinaustausch anti-

symmetrisch ist, liefert der zweite Summand in Gleichung (78) einen Beitrag zur Kopplung von Singulett- und Triplettzustand.

Zwischen welchen Singulett- und Triplettzuständen eine Spinumkehr erfolgen kann, ergibt sich aus den Symmetrieeigenschaften der beteiligten Wellenfunktionen und des Operators ($\underline{l}_1 \cdot \underline{l}_2$).

Drehimpulsoperatoren haben die gleichen Symmetrierassen wie Drehoperatoren / 21 /.

Im Falle von Molekülen mit Inversionszentrum (z.B.Pyren) kann zwischen dem Grundzustand und Triplettzuständen mit Orbitalwellenfunktionen ungerader Symmetrierasse keine Spinumkehr erfolgen, da die Symmetrierasse der Bahndrehimpulsoperatoren gerade ist.

Aus diesem Grund muß der Spin-Bahn-Kopplungsoperator um einen zusätzlichen Term

$$\frac{\partial H'}{\partial Q}$$

erweitert werden, der eine vibronische Beeinflussung des Spin-Bahn-Kopplungsoperators durch eine Normalschwingung mit der Normalkoordinate Q darstellt.

Die mit der Spin-Bahn-Kopplung verbundene Änderung der Elektronenwellenfunktionen läßt sich wie im Falle des Herzberg-Teller Ansatzes durch eine Störungsrechnung 1. Ordnung beschreiben.

Sind die zu den Zuständen gehörigen Wellenfunktionen Φ_n^0 die Lösungen der Schrödingergleichung ohne Berücksichtigung der Spin-Bahn-Wechselwirkung, so ergeben sich die Funktionen Φ_n unter dem Einfluß der Kopplung zu

$$\Phi_n = \Phi_n^0 + \sum_k \frac{< \Phi_n^{0\,*} | H' | \Phi_k^0 >}{E_n - E_k} \Phi_k^0 \qquad (79)$$

Die Basisfunktionen Φ_k^0 durchlaufen alle Singulett- und Triplettwellenfunktionen des ungestörten Moleküls. Die Wechselwirkungsenergie

$$< \Phi_n^{0\,*} | \underline{H}' | \Phi_k^0 >$$

ist gleich Null, wenn Wellenfunktionen gleicher Spinmultiplizität verknüpft werden / 22 /. Diese Auswahlregel spezifiziert die Gleichung (79) zu

$${}^3\Phi_n = {}^3\Phi_n^0 + \sum_i \frac{< {}^3\Phi_n^{0\,*} | H' | {}^1\Phi_i^0 >}{{}^3E_n - {}^1E_i} {}^1\Phi_i^0 \qquad (80)$$

und

$${}^1\Phi_n = {}^1\Phi_n^0 + \sum_j \frac{< {}^1\Phi_n^{0\,*} | H' | {}^3\Phi_j^0 >}{{}^1E_n - {}^3E_j} {}^3\Phi_j^0 \qquad (81)$$

Durch den Störansatz sind reine Singulett- und Triplettfunktionen nicht mehr möglich.

Das Übergangsmoment zwischen dem Singulettgrundzustand und dem ersten angeregten Triplettniveau bekommt dadurch einen von Null verschiedenen Wert.

$$<{}^1\Phi_o \;|\underline{M}|\; {}^3\Phi_1> = <{}^1\Phi_o^0 + \sum_j \frac{<{}^1\Phi_o^0 \;|H'|\; {}^3\Phi_j^0>}{{}^1E_o - {}^3E_j}\; {}^3\Phi_j^0 |\underline{M}|\; {}^3\Phi_1^0 + \sum_i \frac{<{}^3\Phi_1^0 \;|H'|\; {}^1\Phi_j^0>}{{}^3E_1 - {}^1E_i}\; {}^1\Phi_i^0>$$

$$= \sum_i \frac{<{}^3\Phi_1^0 \;|H'|\; {}^1\Phi_i^0>}{{}^3E_1 - {}^1E_i} <{}^1\Phi_o^0 \;|\underline{M}|\; {}^1\Phi_i^0>$$

$$+ \sum_j \frac{<{}^1\Phi_o^0 \;|H'|\; {}^3\Phi_j^0>}{{}^1E_o - {}^3E_j} <{}^3\Phi_1^0 \;|\underline{M}|\; {}^3\Phi_j^0> \quad (82)$$

Die restlichen Terme verschwinden aufgrund der Orthogonalität der Spinfunktionen.

2.2.6. Zur Interpretation des Streulichtspektrums

Aus der Formel für die Streulichtintensität läßt sich folgendes für die Interpretation des Streulichtspektrums ableiten:

- Strebt im Nenner der Summanden der Polarisierbarkeitstensorelemente die Erregerlichtfrequenz gegen eine Eigenfrequenz des Moleküls, so bekommt dieser Summand einen großen Wert und im Spektrum läßt sich eine Intensitätserhöhung des Streulichtes beobachten.
- Die Größe der Resonanzerscheinung ist von der Größe der Übergangsmomente und der Lebensdauer der Niveaus abhängig.
- Die in den Übergangsmomenten enthaltenen Wellenfunktionen sind nach Gleichung (41) Produktfunktionen einer

Elektronen- und einer Kernwellenfunktion. Letztere sind reine Schwingungswellenfunktionen, wenn sich die Moleküle im Kristallverband befinden. Die Eigenfrequenzen der Niveaus setzen sich demgemäß aus der Frequenz des Elektronenüberganges und den Molekülschwingungsfrequenzen zusammen. Eine Streulichtverstärkung ist also an den Eigenfrequenzen der vibronischen Niveaus zu erwarten.

- Durch die Anwendung des Herzberg-Teller-Ansatzes für die Molekülwellenfunktionen wird der Resonanzeffekt auch an vibronischen Niveaus beobachtbar, die von nicht total-symmetrischen Schwingungen erzeugt werden / 23 /.

- Da der Resonanzeffekt an einem Molekülzustand abhängig ist von der Größe des Übergangsmomentes zwischen diesem Niveau und dem Grundzustand des Moleküls, werden die Resonanzen an Triplettniveaus sehr geringe Intensitätsänderungen zur Folge haben.

2.3. Eine Größenabschätzung des Resonanzeffektes

Das in Gleichung (82) ermittelte Übergangsmoment kann jetzt für ein spezielles Molekül durch weitere Näherungsschritte stark vereinfacht werden. Dies ergibt sich aus der energetischen Reihenfolge der Molekülzustände und der Größe der Spin-Bahn-Kopplungsintegrale.

Für die Messungen wurde das Pyren ausgewählt. Abb. 2 zeigt die Lage der Energieniveaus im Pyren / 24 /.

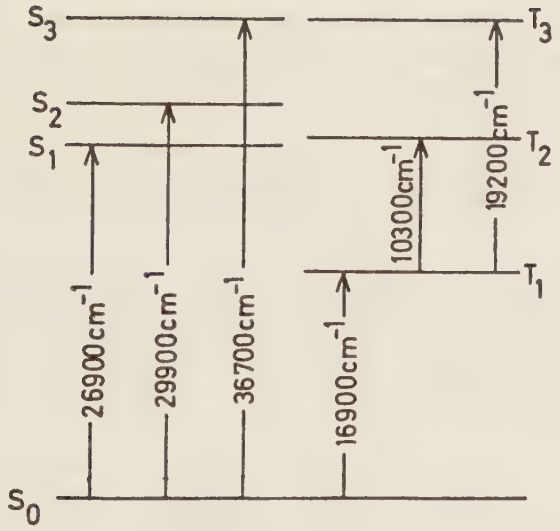


Abb. 2: Die Energieniveaus im Pyren

Im zweiten Summenterm der Gleichung (82) stehen Spin-Orbit-Wechselwirkungsintegrale, die gemäß den in Kapitel 2.2.5 skizzierten Auswahlregeln nur durch eine vibronische Beeinflussung einen Beitrag liefern. Solche Integrale sind sehr klein im Vergleich zu den Integralen der direkten Spin-Orbit-Kopplung / 25 /. Da die Energiedifferenzen in den Nennern der einzelnen Summanden sehr groß werden, wird der gesamte Summenterm vernachlässigt. Das Pyren besitzt im Grundzustand kein permanentes Dipolmoment, so daß der erste Summand im verbleibenden Summenterm gleich Null wird. Da die Spin-Orbit-Kopplung zwischen Singulett- und Triplettniveaus um so größer wird, je geringer die Energiedifferenzen zwischen beiden Zuständen sind /26 /, und außerdem die Energiedifferenzen in den Nennern der Summanden rasch ansteigen und das Übergangsmoment nach S_1 sehr klein ist, wird das Übergangsmoment nach T_1 näherungsweise durch

$$\langle {}^1\Phi_o | \underline{M} | {}^3\Phi_1 \rangle \simeq \frac{\langle {}^3\Phi_1^0 | H' | {}^1\Phi_2^0 \rangle}{{}^1E_2 - {}^3E_1} \langle {}^1\Phi_o | \underline{M} | {}^1\Phi_2 \rangle \qquad (83)$$

angesetzt. Das Argument der großen Energiedifferenzen bzw. Frequenzdifferenzen vereinfacht auch die Gleichung der Streuintensität (68) zu

$$I_s \simeq \frac{16\pi^3\nu^4 n^3 g}{3\varepsilon_o^2 c^4 h^2} I_o \sum_{\sigma,\tau} \left(\frac{M_{1o}(\sigma)R_{o1}(\tau)}{\nu(T_1)-\nu+i\gamma_T/2\pi}\right)^2 \qquad (84)$$

und es bleibt nur noch der Polarisierbarkeitsanteil des im Pyren isolierten ersten angeregten Triplettniveaus übrig. Der Singulett-Triplett-Übergang erfolgt nur entlang einer Raumrichtung im Pyrenmolekül /27 /, so daß Gleichung (84) sich in

$$I_s \simeq \text{konst}\, g_T I_o \left(\frac{M_{1o}^2(T_1)}{\nu(T_1)-\nu+i\gamma_T/2\pi}\right)^2 \nu^4 \qquad (85)$$

(g_T ist gemäß Gleichung (5) gleich 3)

überführen läßt.

Um die Größenordnung der resonanten Streuung zu bestimmen, wird die Gleichung (85) mit einer Streuintensitätsformel verglichen, die in den Polarisierbarkeitstensorelementen den von dem ersten angeregten Triplettzustand abhängigen Summanden nicht enthält. Auch nach dieser Formel wird ein energetisch höherer Molekülzustand den größten Beitrag zur Streuung liefern. Aufgrund des geringen Übergangsmomentes von S_o nach S_1 ist dies beim Pyren der Zustand S_2. Die resultierende Streuintensitätsgleichung wird dann nach den gleichen Näherungsschritten zu

$$I_s \simeq \text{konst}\, g_S I_o \left(\frac{M_{3o}^2(S_2)}{\nu(S_2)-\nu+i\gamma_S/2\pi}\right)^2 \nu^4 \qquad (86)$$

(g_S ist gemäß Gleichung (5) gleich 1)

Fällt die Erregerlichtfrequenz mit der Eigenfrequenz des T_1 zusammen, wird aus den letzten beiden Gleichungen:

$$I_s(T_1) \simeq \text{konst}\, 3\, I_o \frac{M_{1o}^4(T_1)}{\gamma_T^2} \nu\,(T_1)^4 \qquad (87)$$

$$I_s(S_2) \simeq \text{konst}\;\; I_o \frac{M_{3o}^4(S_2)}{(\nu(S_2)-\nu(T_1))^2} \nu(T_1)^4 \qquad (88)$$

Dabei wurde in Gleichung (88) das Dämpfungsglied wegen seiner geringen Größe gegenüber der Frequenzdifferenz vernachlässigt.

Für Aromaten wie Naphthalin, Anthracen oder Pyren liegt der Wert des Spin-Orbit-Wechselwirkungsintegrals bei rund 5o cm^{-1} /28 /. Die Energiedifferenz zwischen dem ersten angeregten Singulett- und Triplettzustand beträgt 10000 cm^{-1} (Abb.2).

Das Resonanz-Rayleighspektrum wurde am kristallinen Pyren aufgenommen. In organischen Molekülkristallen ist die Lebensdauer eines angeregten Molekülzustandes keine individuelle Molekülgröße. Die Energien angeregter Zustände sind nicht mehr auf ein Molekül fixiert, sondern können durch den Kristall von Molekül zu Molekül wandern (Exzitonenwanderung) / 29 / (Kap. 2.9.1). Die Lebensdauer eines Molekülzustandes ist dann durch die Verweilzeit eines Exzitons am Molekül zu ersetzen. Die natürliche Linienbreite eines Überganges ist über die Heisenbergsche Unschärferelation indirekt proportional zur Lebensdauer τ eines Zustandes.

$$\Delta\nu\, \tau = \frac{1}{2\,\pi} \qquad (89)$$

Im Tieftemperaturspektrum des Pyrens bei 4.2 K hat der O-O Übergang zwischen dem Singulettgrund- und ersten angeregten Triplettzustand eine Linienbreite von ungefähr einer Wellenzahl / 3o /.

Geht man davon aus, daß bei dieser Temperatur keine Phononen-Exzitonen-Kopplung mehr stattfindet /31 /, so entspricht die Linienbreite gemäß Gleichung (89) der reziproken Lebensdauer des Triplettzustandes im Festkörper. Das Verhältnis der Streuintensitäten aus den Gleichungen (87) und (88) liefert unter Verwendung von Gleichung (83) die Größe des Resonanzstreueffektes am Triplettzustand.

$$\frac{I_s(T_1)}{I_s(S_2)} \approx \frac{3}{\left(\frac{\gamma}{2\pi}\right)^2}\left(\frac{\langle {}^1\Phi_o|H'|{}^3\Phi_n\rangle}{{}^1E - {}^3E}\right)^4(\nu(T_1)-\nu(S_2))^2 \quad (90)$$

Einsetzen der Werte in Gleichung (9o) liefert ein Verhältnis der Streuintensitäten von knapp 10% zueinander. Der Resonanzeffekt ist also erwartungsgemäß, d.h. aufgrund des geringen Übergangsmomentes zwischen den Niveaus S_o und T_1, sehr klein.

2.4. Der experimentelle Aufbau

Die für die Ermittlung des Resonanz-Rayleighspektrums notwendigen experimentellen Größen sind bei vorgewählter Anregungswellenlänge die Intensität des auf die Probe eingestrahlten Erregerlichtes und die emittierte Rayleighstreuintensität. Der funktionale Zusammenhang zwischen beiden Intensitätsgrößen ist durch Gleichung (68) linear. Wird die Rayleighstreuintensität gegen die Erregerlichtintensität aufgetragen, erhält man eine durch den Nullpunkt des Achsensystems verlaufende Gerade, deren Steigung unter Beachtung der Frequenzabhängigkeit der Streulichtintensi-

tät Auskunft über die Größe des Streuquerschnittes σ gibt mit

$$\sigma = \frac{I_s}{I_o \nu^4} \qquad (91)$$

Durch die geringe Größe des Resonanzeffektes an Triplettniveaus dürfen die Meßwerte beider Lichtintensitäten nur wenig streuen, um die geringen Änderungen in den Geradensteigungen nicht zu verfälschen. Abb.3 zeigt die für die Resonanz-Rayleighmessungen benutzte Apparatur.

Der vom Farbstofflaser kommende Strahl wird durch Umlenkprismen so gerichtet, daß er unter einem Winkel von 90° zur optischen Achse des Achromaten vor dem Monochromator und parallel zu dessen Eintrittsspalt auf die Probensubstanz trifft. Das auf den Eintrittsspalt abgebildete Streulicht gelangt durch den Monochromator auf ein zweites Linsensystem, das das Licht auf die Vidiconröhre fokussiert.

Die Umlenkprismen sind gegen den einfallenden Strahl leicht gekippt, so daß Reflektionen und der von der Probe zurücklaufende Strahl mit dem Anregungsstrahl nicht zur Deckung kommen. Dadurch werden Interferenzen im Anregungslichtweg vermieden. Ohne diese Maßnahme gab es Intensitätsänderungen des Meßsignals, die größer als die Resonanzeffekte waren.

Die Intensität des Anregungslichtes wurde mit einer Thermosäule gemessen, deren Thermospannung von einem Spiegelgalvanometer registriert wurde. Thermosäulen besitzen nur eine geringe Ansprechempfindlichkeit, so daß die Reflektion des Erregerlichtes von einem gekippten

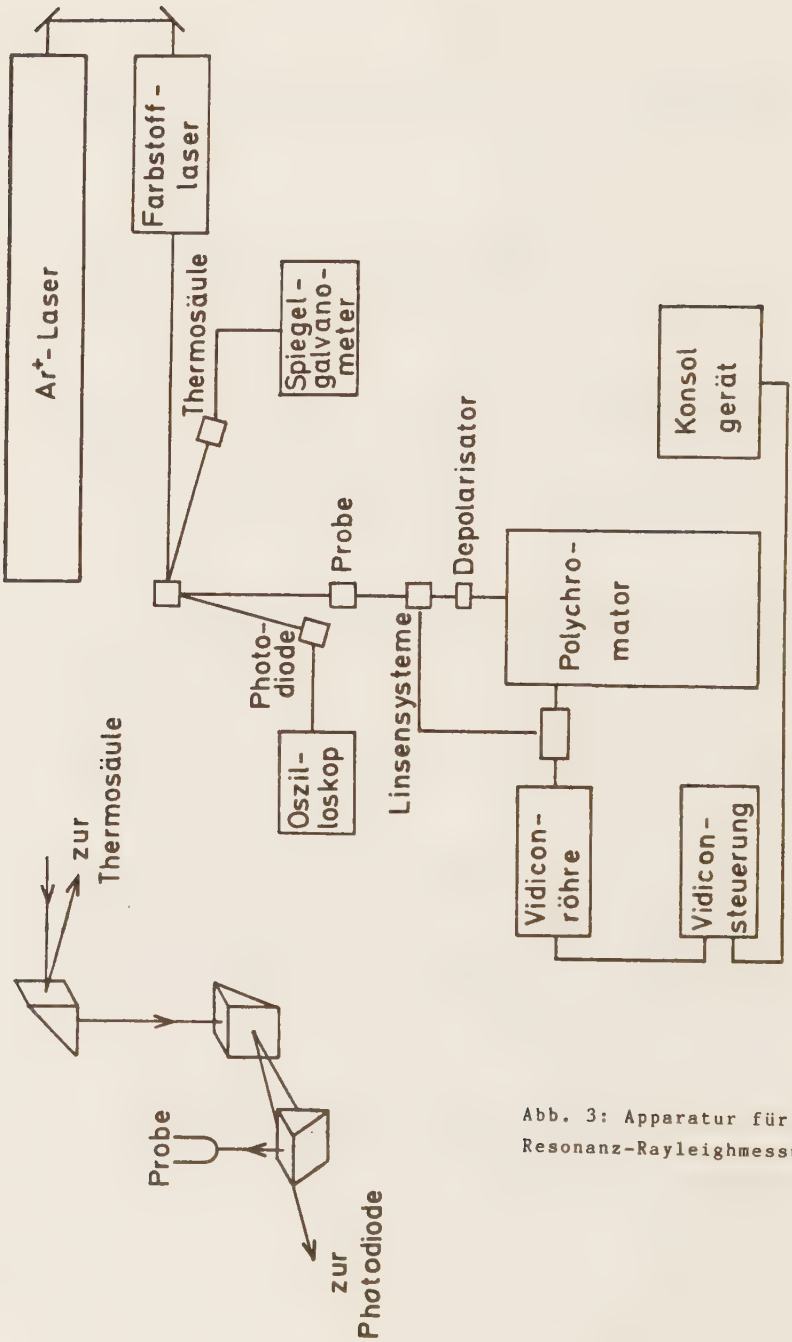


Abb. 3: Apparatur für die Resonanz-Rayleighmessungen

Umlenkprisma direkt auf den Eintrittsspalt der Thermosäule gegeben wurde. Vor den Eintrittsspalt der Thermosäule wurde eine Kupfermaske geschoben, deren 4 Quadratmillimeter weite rechteckige Öffnung garantierte, daß stets die gleiche aktive Fläche der Thermosäule ausgeleuchtet wurde. Unterschiedliche Anschwärzungen der Empfängeroberfläche konnten dadurch das Meßsignal nicht verfälschen. Die Linearität von eingestrahlter Lichtintensität und Thermospannung wurde in dem für die Messungen benötigten Intensitätsbereich anhand der Linienemission des Ar^+-Lasers überprüft. Die Ansprechempfindlichkeit von Thermosäulen ist in dem benutzten Spektralbereich wellenlängenunabhängig /32/, wodurch eine wellenlängenabhängige Intensitätskorrektur entfiel.
Kurzfristige Schwankungen der Farbstofflaserintensität können durch die große Ansprechzeit der Thermosäule (ca. 200 ms) und die Trägheit des Spiegelgalvanometers nicht registriert werden. Deshalb wurde der Reflex eines weiteren Umlenkprismas auf eine Photodiode (BPW 24) gelenkt und das Signal auf einem Oszilloskop beobachtet.

Der für die Messungen eingesetzte Monochromator war ein Jobin-Yvon THR 1500. Es ist ein Czerny-Turner Gittermonochromator mit einer Brennweite von 1,5 m und einer f/12 Apertur. Kollimator- und Fokussierspiegel sind astigmatisch geformt, d.h. ein Strahlenbündel mit kreisförmigem Querschnitt wird in ein Bündel elliptischen Querschnitts transformiert und umgekehrt. Dies gestattet eine größtmögliche Nutzung der Gitterfläche. Der Gittervortrieb ist wellenlängenlinear. Die Einstellung einer Wellenlänge ist bei Vor- und Rücklauf des Gitterantriebes gleich und die Reproduzierbarkeit der Wellenlängeneinstellung liegt bei 0.1 Å.

Der für das holographische Gitter ermittelte Nutzwellenlängenbereich für Spektren 1. Ordnung lag zwischen 200 nm bis 700 nm.

Durch den Einsatz des optischen Vielkanalempfängers wurde der THR als Polychromator betrieben; in der Brennebene des Fokussierspiegels fehlte der Austrittsspalt.

Der Meßwertempfänger des optischen Vielkanalanalysators (PAR OMA) ist eine Vidiconröhre.

Die Vidiconröhre gibt nicht nur die Signalintensität durch ein proportionales elektrisches Signal wieder, sondern gibt auch den Ort auf der Photokathode an, auf dem das Licht auftrifft. Abb. 4 zeigt die technische Realisation /33/34/.

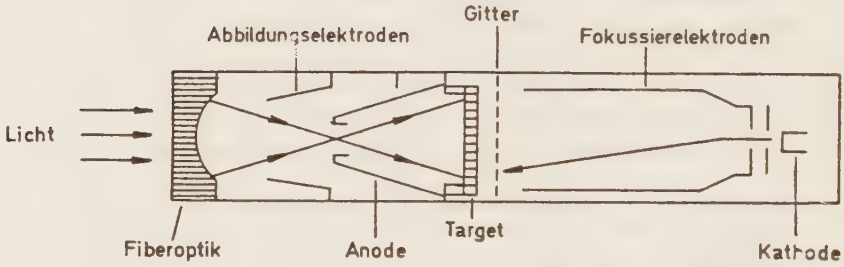


Abb. 4: Schnittdarstellung der Vidiconröhre

Das auf die Vidiconröhre einfallende Licht wird durch eine Fiberoptik ausgerichtet und löst auf der nachfolgenden Photokathode Elektronen aus. Die von der Fiberoptik festgelegten Orte auf der Photokathode werden durch

die von dort emittierten Photoelektronen nach Durchlaufen einer Beschleunigungsspannung mit Hilfe von Ablenkelektroden auf definierte Orte der Targetoberfläche abgebildet.

Das Target besteht aus einer Matrix p-dotierter Siliziuminseln, die auf einer Schicht n-leitenden Siliziums aufgebracht sind. Die Inseln sind in Siliziumdioxid als Isolationsmaterial eingebettet. Abb. 5 zeigt schematisch den Schnitt durch das Target.

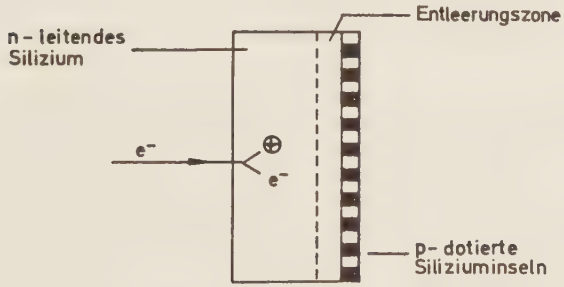


Abb. 5 Schnittdarstellung des Targets

Die Glühkathode an der Rückseite der Röhre erzeugt einen Elektronenstrahl, dessen Elektronen bis zum Gitter beschleunigt und auf das Target durch Fokussierelektroden gebündelt werden. Mit Hilfe von Ablenkelektroden tastet der Elektronenstrahl die Targetoberfläche ab. Der Taststrahl setzt die p-dotierten Siliziumgebiete auf das negative Potential der Kathode. Die n-dotierte Schicht liegt auf positivem Potential, so daß p- und n-dotierte Zonen einer in Sperrichtung geschalteten Diode entsprechen. Jede dieser Dioden arbeitet als Verlustkondensator.

Dringt ein Photoelektron in die n-dotierte Siliziumschicht ein, so erzeugt es aufgrund seiner kinetischen Energie, die es durch die hohe Beschleunigungsspannung erhalten hat (im Normalbetrieb 9 kV), eine Folge von Elektronen-Loch-Paaren. Die Löcher diffundieren durch die Entleerungszone in die p-dotierten Inseln und verringern dort die negative Ladung durch Rekombination. Diese Inseln haben zu ihrer Umgebung ein etwas positiveres Potential.

Tastet jetzt der Elektronenstrahl das Target ab, werden diese Inseln wieder auf das Kathodenpotential gebracht. Dieses führt zu einem Verschiebungsstromstoß, der verstärkt das Signal dieses Bildelementes darstellt.

Die Targetfläche besteht aus einer 500 x 500 Matrix von Bildelementen, die für die Signalerfassung genutzt werden können. Jede vertikale Kolonne von Bildelementen wird zu einem Kanal zusammengefaßt. Die Verschiebungsströme aller Bildelemente eines Kanals ergeben das kanalspezifische Signal. Der die Targetoberfläche abtastende Elektronenstrahl kann so gesteuert werden, daß er die gesamte Fläche, einen Teilbereich oder verschiedene voneinander getrennte Gebiete des Targets ausliest. Abtastfrequenz und Anzahl der Durchläufe sind vorwählbar.

Für die Signalerfassung gibt es eine Reihe von Zeitprogrammen. Im Echtzeitmode wird nach jedem Durchlauf des Elektronenstrahls über die Targetfläche ein Signal ausgegeben. In den Zeitverzögerungsmoden kann in Vielfachen der vorgewählten Abtastzeit Ladung in den p-dotierten Inseln gesammelt werden, und anschließend erst durch den Elektronenstrahl ausgelesen werden. Sie eignen sich zur Akkumulation kleiner Lichtintensitäten.

Zu dem optischen Vielkanalanalysator gehört ein Konsolgerät, auf dessen Bildschirm die Intensitäten aller Kanäle

gleichzeitig graphisch dargestellt werden und über dessen Tastatur die Funktionen der Vidiconröhre angesteuert werden können. Die erhaltenen Meßdaten können rechnerisch verarbeitet und auf Disketten abgespeichert werden.

Die Anregungslichtquelle, eine Kombination aus Ar^+-Laser und Farbstofflaser, wird bei der Diskussion über die Probenabsorption innerhalb eines Laserresonators behandelt (Kapitel 3).

2.5. Kühlung der Vidiconröhre

Die Aufnahme kleiner Signalintensitäten oder der Ausgleich von Intensitätsschwankungen geschieht zweckmäßig durch Signalakkumulation des Vielkanalsystems.

Signalakkumulationen verlangen ein möglichst niedriges Untergrundsignal, da sonst der Meßwertspeicher nach kurzer Akkumulationszeit überfüllt wird. Die Hauptursache des Dunkelsignals ist die thermische Elektronen-Loch-Paarerzeugung im Target. Mit sinkender Temperatur nimmt dieses Dunkelsignal stetig ab. Bei einer Vidiconröhrentemperatur von - 14 C^o beträgt es nur noch ca. 15% des Raumtemperaturwertes. Mit dieser Temperaturreduzierung wurden Integrationszeiten je nach Größe des Meßsignals von bis zu 4 min erreicht.

Da die Vidiconröhre sehr empfindlich auf mechanische Schwingungen anspricht, mußte eine erschütterungsarme Kühlvorrichtung verwendet werden.

Die Vidiconröhre befindet sich in einem Schaumstoffkühlgehäuse, in dessen oberen Teil eine Aluminiumwanne eingelassen ist, die mit einem Ethylenglykol-Wasser-Gemisch als Kühlmittel gefüllt wurde. In dieses Kühlmittel taucht ein Wärmeaustauscher, der von einem selbstumpumpenden

Badkryostaten gespeist wurde.

Der Wärmeaustausch zwischen Röhrengehäuse und Kältereservoir geschieht durch die im Kühlgehäuse vorhandene Luft sowie über die Anflanschung der Röhre an die Gehäusestirnwand. Auf diese Weise wurden die Vibrationen der umgepumpten Kühlflüssigkeit nicht auf die Vidiconröhre übertragen.

Die Abkühlung der Vidiconröhre ist nicht einheitlich. Durch ein horizontales und vertikales Temperaturprofil über der Targetfläche verfügen die Ränder über ein anderes Dunkelsignal als das Zentrum.

Das Temperaturprofil erhält man durch Zerlegung der Targetfläche in ein zweidimensionales Raster von Detektionsflächen, deren Dunkelsignale untereinander verglichen werden.

Im Zentrum der Targetfläche hat die horizontale Temperaturcharakteristik einen nahezu konstanten Wert, der bis auf ca. 20 Kanäle zu beiden Seiten des Targets reicht. Die vertikalen Profilkurven sind schwach gewölbt und erreichen ihr Maximum unterhalb des Targetzentrums.

Diese Temperaturcharakteristik mußte bei der Dunkelsignalkorrektur berücksichtigt werden.

2.6. Reinigung des Pyrens

Das zu den Messungen benutzte Pyren (Fluka,99%) wurde unter Ausschluß von Tageslicht in Ethanol umkristallisiert. Um den gelösten Sauerstoff zu entfernen, wurde dabei ständig Stickstoff in die Lösung eingeleitet. Das umkristallisierte Material wurde unter Vakuum in ein Glasrohr

eingeschmolzen, entgast und anschließend in der Dunkelheit zonengeschmolzen (ca. 5o Zyklen). Der Fortschritt der Reinigung wurde über die Größe des durch direkte Einstrahlung in das unterste Triplettniveau erhaltenen Signals der verzögerten Fluoreszenz kontrolliert. Über dem Zonenschmelzrohr in Richtung des Stoffstransports nahm das verzögerte Fluoreszenzsignal in einer s-förmigen Kurve ab. Mit zunehmender Reinigung wuchs die Intensität des Signals, der Wendepunkt der Kurve verschob sich in Richtung des Stofftransports und die Steigung der Kurve wuchs.

2.7. Aufnahme des Resonanz-Rayleighspektrums

Der Wellenlängenbereich, in dem das Spektrum vermessen wurde, lag zwischen 6030 Å und 5710 Å. Er wurde in Schritten von jeweils 5 Å vom Farbstofflaser abgefahren.

Das Rayleighstreulichtsignal wurde mit einem Verzögerungsmode aufgenommen (TIMING MODE 3, loo HALT SCANS). Um die Vidiconröhre nicht durch zu hohe Lichtintensitäten zu beschädigen, wurde die Beschleunigungsspannung der Photoelektronen um 2 kV gesenkt und der Eintrittsspalt des Polychromators nur 35 µm geöffnet. Vor jeder Messung wurde die Targetfläche der Vidiconröhre auf einen definierten Anfangszustand gebracht. Dazu wurde der Lichtweg zwischen Probe und Empfänger unterbrochen, und eine im Kühlgehäuse der Röhre vorhandene Leuchtdiode bestrahlte die vorgewählte Detektorfläche ca. eine halbe Sekunde lang. Die Bildelemente der Targetoberfläche wurden dann durch den Elektronenstrahl (1000 SCANS) auf ein für jede Messung gleiches Anfangspotential gesetzt. Der Lichtweg wurde geöffnet und das Signal nach dem ausgewählten Betriebsmode aufgenommen. Vom Meßsignal wurde das Dunkelsignal abgezogen und anschließend über die Meßkanäle

integriert. (Integration bedeutet in diesem Falle eine Addition der auf jeden einzelnen Kanal entfallenden Signalgröße).

Mit dem selben Aufnahmemodus ohne Lichteinstrahlung wurde das Dunkelsignal der Kanäle ermittelt. Bei jeder Messung wurden diese Werte mit den Werten der Kanäle verglichen, die kein Meßsignal lieferten.

Die so gemessenen Streulichtintensitäten veränderten sich bei wiederholter Aufnahme unter gleichen Bedingungen nur um einige Promille. Die Intensitäten des Anregungslichtes schwankten während der Messung um 1%.

Nach diesem Meßverfahren wurden pro Wellenlängeneinstellung das Streulicht von acht verschiedenen Anregungslichtintensitäten aufgenommen. Die Meßwertpaare aus Erregerlichtintensität und Streulichtsignal wurden gegeneinander aufgetragen und eine Ausgleichsgerade durch sie gelegt. (Abb.6)

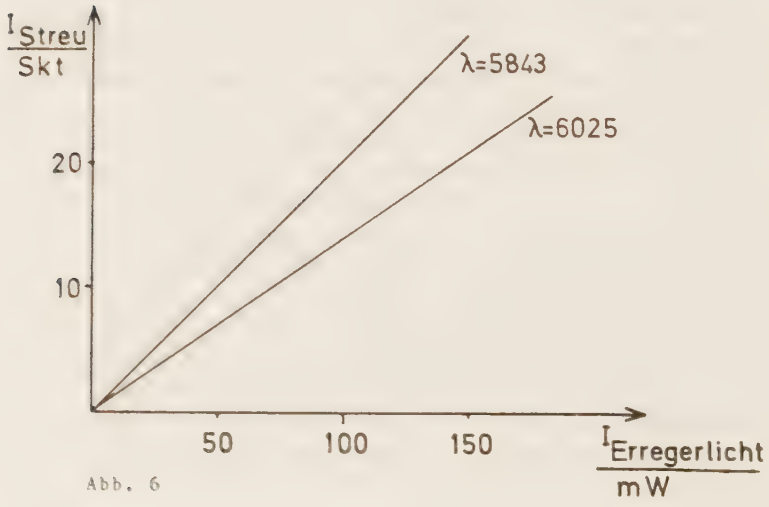


Abb. 6

Die Steigungen der Ausgleichsgeraden wurden gegen die Erregerlichtwellenlänge aufgetragen und zu einer Kurve verbunden und ergaben das Resonanz-Rayleighspektrum entsprechend Gleichung (91). Abb. 7 zeigt dieses Spektrum.

2.8 Das Resonanz-Rayleighspektrum des Pyrens

Die unterbrochene Linie in Abb.7 trennt den Anteil der Streuintensität, der durch die Intensitätsverstärkung am Triplettniveau hervorgerufen wird, von dem Teil, der durch die Beiträge der höher angeregten Molekülniveaus entsteht.

Der vom Triplettniveau gelieferte Intensitätsbeitrag ist ca. ein Drittel des Anteils der Restintensität und entspricht damit ungefähr dem aus der Intensitätsabschätzung errechneten Erwartungswert.

Für die Interpretation des Resonanzspektrums wurde der hohe unstrukturierte Untergrund abgezogen und nur noch der über der unterbrochenen Linie in Abb. 7 verbleibende Anteil verwertet (Abb. 8), da nur dieser Teil auf die Streuung an dem Triplettniveau zurückzuführen ist.

Das lokale Maximum der Kurve bei 5982 Å wird dem 0-0 Übergang zugeordnet, alle bei kleineren Wellenlängen erscheinenden Maxima sind dann Resonanzverstärkungen der Streulichtintensität an vibronischen Zuständen des Triplettmoleküls. Die Bestimmung der Wellenzahlen erfolgte durch eine Bandenkonturanalyse.

Dieser lag die Annahme zugrunde, daß alle im Spektrum vorhandenen Linien die gleiche Halbwertsbreite besitzen. Es wird somit vorausgesetzt, daß die in diesem Wellenlängenintervall liegenden Übergänge der gleichen Linien-

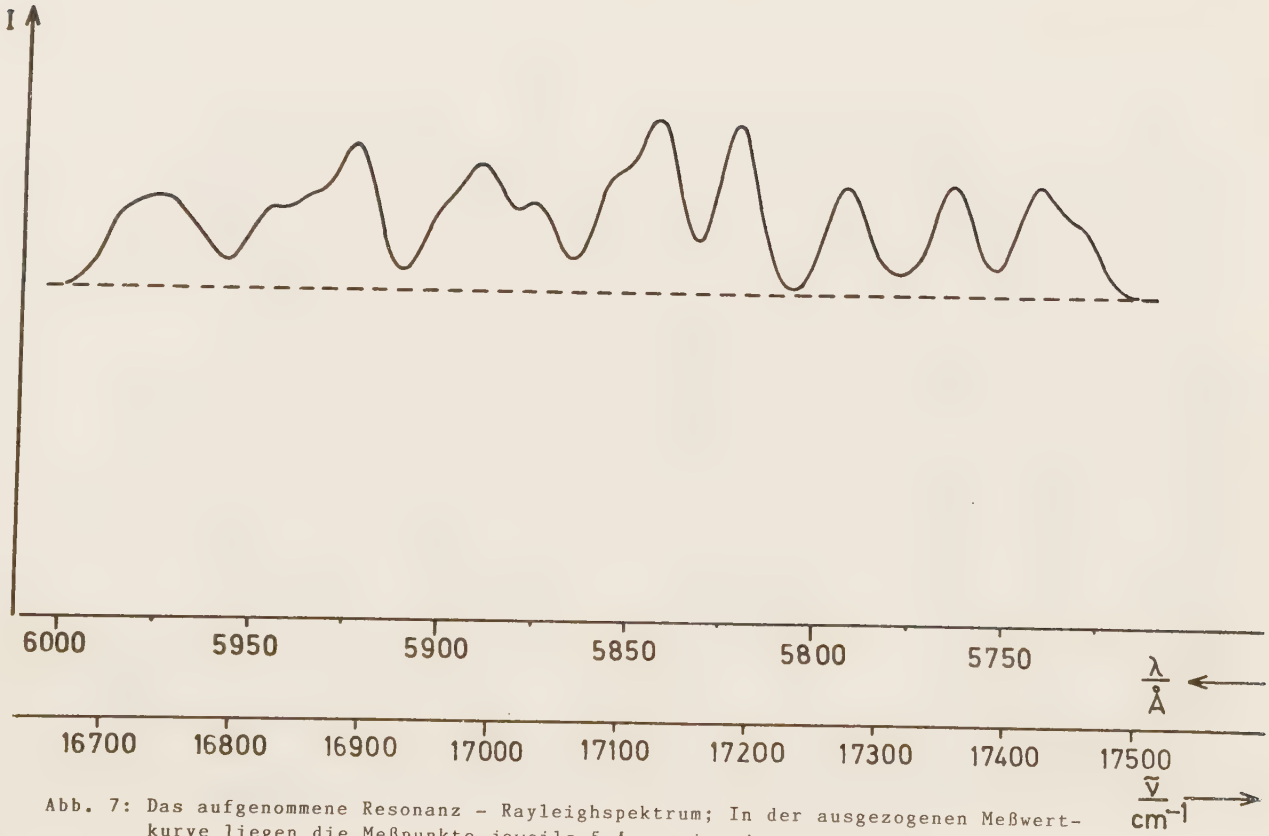


Abb. 7: Das aufgenommene Resonanz - Rayleighspektrum; In der ausgezogenen Meßwertkurve liegen die Meßpunkte jeweils 5 Å voneinander entfernt.

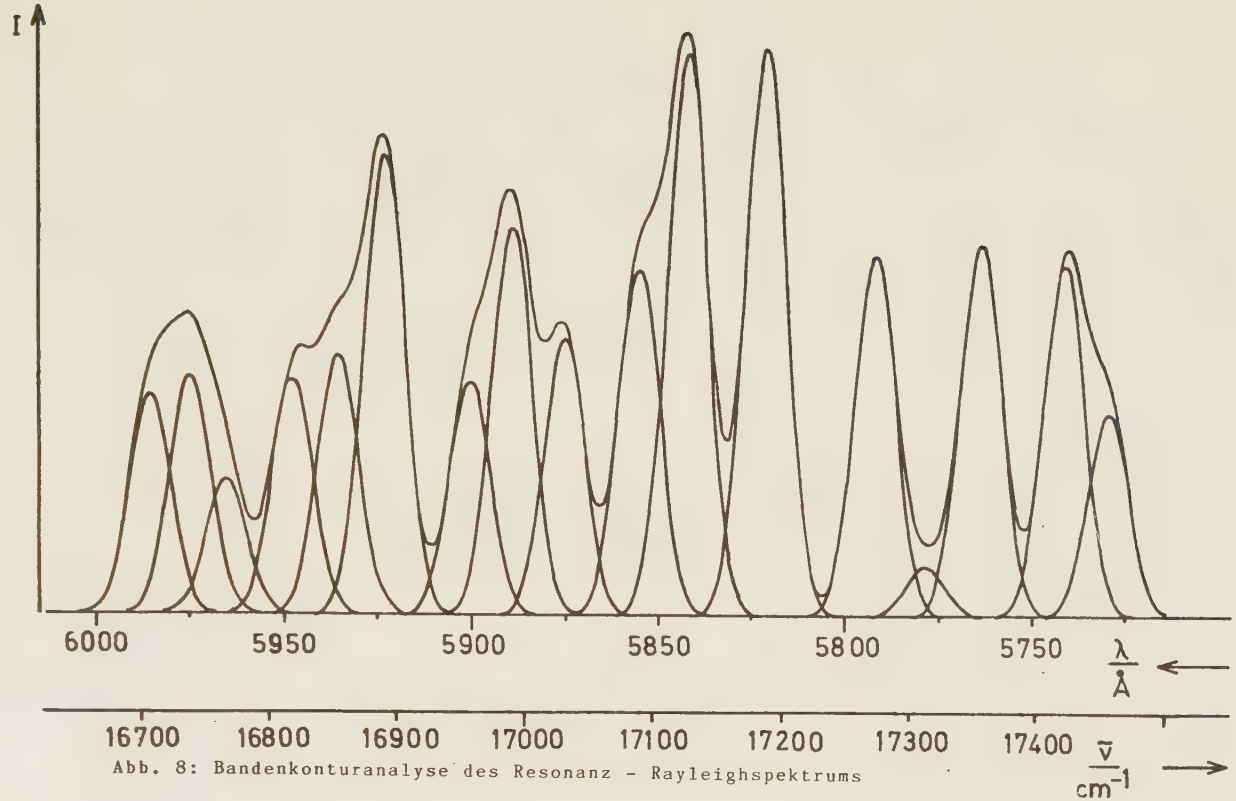


Abb. 8: Bandenkonturanalyse des Resonanz - Rayleighspektrums

verbreiterung unterliegen. Die Halbwertbreite der Linien wurde aus dem Spektrenabschnitt von 17 212 cm^{-1} bis 17 376 cm^{-1} ermittelt, da dieser zwei gut voneinander getrennte Linien enthält. Für die analytische Darstellung der Linien wurde ein Gaußprofil mit einer Halbwertbreite von 36 cm^{-1} gewählt. Aufgrund der Strukturierung des Spektrums konnten die Wellenzahlen und Intensitäten der vibronischen Übergänge mit der Methode der kleinsten Fehlerquadrate aus der Meßwertkurve ermittelt werden.

Die so gewonnenen Wellenzahlen der Molekülschwingungen des angeregten Triplettzustands werden in Tabelle 1 den Molekülschwingungen aus dem Ramanspektrum des Grundzustandes gegenübergestellt.

Tabelle 1

	λ / A	ν /cm^{-1}	Δν /cm^{-1}	Δν /cm^{-1}/35/	
1.	5985	167o8	0	0	
2.	5974	16738	30	30	a_g
3.	5965	16765	57	55	a_g
4.	5947	16815	1o7	92	
5.	5935	16849	14o	127	
6.	5923	16884	175	17o	a
7.	59oo	16949	24o	227	B_g
8.	5889	16981	273	263	B_{2g}
9.	5875	17021	312	---	B_{1g}
1o.	5855	17078	370	353	
11.	5843	17114	4o6	4o8	A
12.	5823	17173	465	458	B_g
13.	5795	17256	547	53o	B_{3g}
14.	5782	17295	587	58o	B_{2g}
15.	5768	17337	629	592	A_{3g}
16.	5747	17400	692	693	$_g$
17.	5736	17434	725	714	

Die ersten beiden Spalten enthalten die Wellenlängen-bzw. Wellenzahlangaben der aus der Bandenkonturanalyse ermittelten Übergänge, Spalte 3 die sich daraus ergebenen Schwingungsfrequenzen des angeregten Zustandes und Spalte 4 die Wellenzahlen aus dem Ramanspektrum. Die letzte Spalte gibt die zu den Schwingungen gehörigen

Symmetrierassen an / 35 /.

Mit Ausnahme der Schwingung bei 312 cm^{-1} stimmt die Anzahl der Schwingungen aus Raman- und Resonanz-Rayleighspektrum überein. Die Veränderung der Schwingungswellenzahlen ist in dem vermessenen Ausschnitt durchweg klein.

Bis auf die totalsymmetrische Schwingung bei 406 cm^{-1} und die Schwingungen Nr. 2 (30 cm^{-1}) und Nr. 16 (692 cm^{-1}) liegen alle anderen Schwingungen des Triplettzustandes bei geringfügig höheren Wellenzahlen.

Der Einfluß der Elektronenanregung zeigt sich auch in den intermolekularen Schwingungen (Nr. 2 bis Nr. 6), was ein Hinweis auf eine Abstandsverkleinerung zwischen den in Sandwichstruktur / 36 / angeordneten Pyrenmolekülpaaren sein kann. Allerdings zeigt das Emissionsspektrum des Pyrens keine Eximerenphosphoreszenz / 37 /.

Die geringen Abweichungen zwischen den Schwingungsniveaus beider Zustände stehen im Einklang mit den aus Phosphoreszenz- /38/ und Phosphoreszenzanregungsspektren / 39 / gewonnenen Aussagen über die Molekülgeometrie des angeregten Triplettzustandes.

Der Abstand zwischen den O-O Übergängen beider Spektren ist sehr klein und die Progression der Normalschwingungen ist in beiden Spektren sehr ähnlich. Daraus ergibt sich gemäß der Berlman Regel /4o / und der Beziehung von Ermolaev / 41 / eine weitgehende Übereinstimmung in den Molekülgeometrien beider Zustände.

Die Unterschiede in den Geometrien könnten durch die Vermessung des gesamten Resonanz-Rayleighspektrums und darauf aufbauend einer Normalkoordinatenanalyse / 42 / des angeregten Triplettmoleküls geklärt werden.

Das im gleichen Wellenzahlintervall aufgenommene Anregungsspektrum der verzögerten Fluoreszenz liefert vergleichsweise wenig Informationen über das Schwingungsverhalten des Moleküls im angeregten Triplettzustand.

2.9. Das Anregungsspektrum der verzögerten Fluoreszenz

2.9.1. Einführung

In einem organischen Molekülkristall wirken zwischen den Molekülen nur die schwachen van der Waalschen Kräfte. Diese zwischenmolekularen Kräfte sind um Größenordnungen kleiner als die innermolekularen Bindungskräfte, so daß die Molekülzustände im Kristall nur wenig von denen des isolierten Moleküls abweichen. Dieses wird durch die große Ähnlichkeit zwischen den optischen Spektren der freien und der im Kristall gebundenen Moleküle deutlich.

Im Kristall sind allerdings die angeregten Molekülzustände nicht mehr auf ein Molekül fixiert, sondern können durch den Kristall von Molekül zu Molekül wandern. Ein derartig neutraler angeregter Molekülzustand wird als Exziton /43/ bezeichnet. Den direkten experimentellen Nachweis für die Exzitonbewegung liefert die sensibilisierte Fluoreszenz / 44 / : In einem Wirtskristall wird eine geringe Konzentration von Gastmolekülen eingesetzt (in der Größenordnung von einem Gastmolekül auf 10^5 Wirtsmoleküle). Wird der Kristall mit Licht bestrahlt, daß nur die Wirtsmoleküle absorbieren können, so beobachtet man im Fluoreszenzspektrum sowohl die Fluoreszenz der Wirts- als auch der Gastmoleküle.

In undotierten Kristallen können Exzitonen aufgrund ihrer Beweglichkeit auch untereinander reagieren. Die Fusion zweier Triplettexzitonen verursacht die verzögerte

Fluoreszenz / 45 /. Zwei Triplettexzitonen erzeugen dabei ein Singulettexziton, das strahlend in den Grundzustand desaktivieren kann. Dies kann man sich schematisch wie folgt darstellen:

$$S_o + h\nu \rightarrow T_1$$

$$T_1 \rightarrow S_o + \text{Phonon}$$

$$T_1 \rightarrow S_o + h\nu$$

$$T_1 + S_o \rightarrow S_o + T_1$$

$$T_1 + T_1 \rightarrow S_1 + S_o$$

$$S_1 \rightarrow S_o + h\nu'$$

Die Beteiligung zweier Triplettexzitonen am Zustandekommen der verzögerten Fluoreszenz wird aus dem funktionalen Zusammenhang von Erregerlichtintensität und Fluoreszenzintensität deutlich: das Signal der verzögerten Fluoreszenz wächst mit dem Quadrat der Erregerlichtintensität. Abb. 9 zeigt dies am Beispiel des Pyrens.

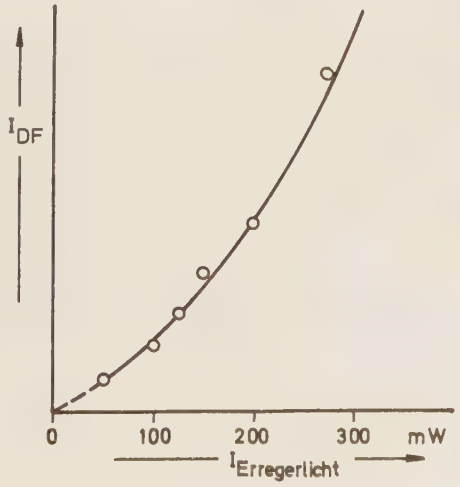


Abb. 9: Zusammenhang zwischen Signalgröße der verzögerten Fluoreszenz und Erregerlichtintensität

Wird die Anregungsfrequenz im Bereich des Triplettzustandes kontinuierlich verändert, ergibt sich aus der Frequenzabhängigkeit der Extinktionskoeffizienten eine frequenzabhängige Triplettexzitonenkonzentration, wodurch die Intensität des Signals der verzögerten Fluoreszenz auch frequenzabhängig wird. Im Anregungsspektrum der verzögerten Fluoreszenz wird die Anregungsfrequenz gegen das Fluoreszenzsignal aufgetragen, und man erhält somit ein Absorptionsspektrum des $S_o \rightarrow T_1$ Überganges.

2.9.2. Apparative Veränderungen zur Messung der verzögerten Fluoreszenz

Der apparative Aufbau zur Messung des Anregungsspektrums der verzögerten Fluoreszenz (Abb. 1o) unterscheidet sich nicht wesentlich von dem zur Messung des Resonanz - Rayleighspektrums. Der meßtechnische Unterschied liegt darin,daß bei der Resonanz-Rayleighstreuung sehr hohe und bei dieser Fluoreszenzspektroskopie sehr kleine Strahlungsleistungen gemessen werden.

Damit die Vidiconröhre ein ausreichend intensives Fluoreszenzsignal zur Detektion erhält, wurde der Eintrittsspalt des Polychromators 0,7 mm geöffnet.

Der größte Anteil der von der Probe emittierten Strahlung besteht aber nicht aus Fluoreszenzlicht sondern aus Rayleighstreuung. Bei weitgeöffnetem Eintrittsspalt dringt sehr viel von der Rayleighstrahlung in den Polychromator ein. Die Gitterbeugung verteilt die Intensität auf die nullte und erste Ordnung. Beide resultierenden Strahlenbündel fallen auf die Gehäuseinnenwände des Polychromators und werden von dort diffus reflektiert. Ein Teil dieses Lichtes tritt durch die breite Austrittsöffnung des Polychromators, wird durch das folgende Linsensystem auf die Fiberoptik der Vidiconröhre abgebildet und liefert somit

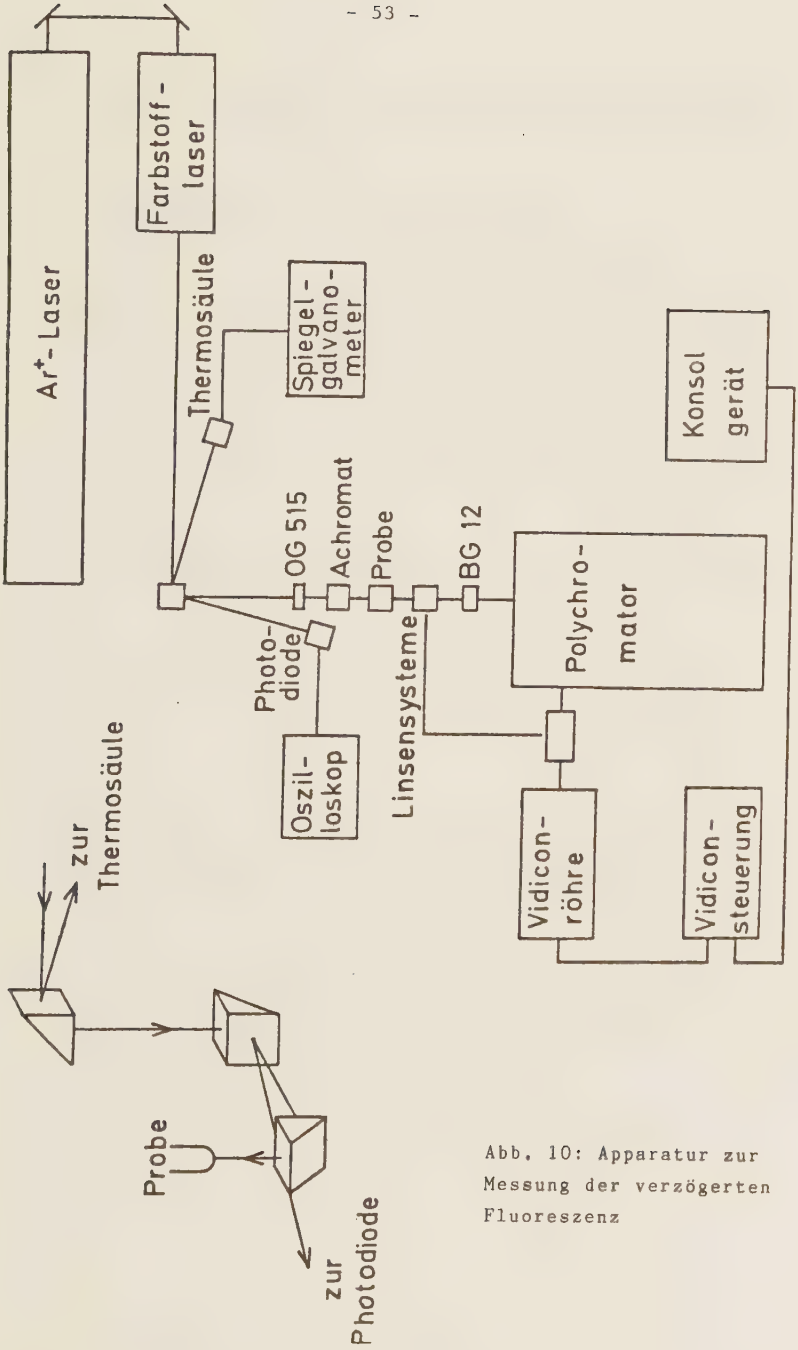


Abb. 10: Apparatur zur Messung der verzögerten Fluoreszenz

zum Fluoreszenzsignal einen erheblichen Falschlichtanteil, der je nach Größe der Anregungslichtintensität bis zum Sechsfachen des Meßsignals ansteigen konnte.

Durch eine Reihe von Maßnahmen wurde das Streulicht vollständig unterdrückt. Dazu gehörten die Reduzierung der Austrittsöffnung sowie der Einbau von Abschirmungen und Blenden in den Monochromator, ohne den Strahlenverlauf des Nutzlichtes dabei zu beeinflussen. Bei dem THR 1500 besteht die Möglichkeit, das vom Gitter auf den Fokussierspiegel gelenkte Licht ein zweites Mal auf das Gitter zu schicken, um damit die lineare Dispersion zu halbieren und das Spektrum in der Brennebene des Fokussierspiegels auf das Doppelte zu spreizen. Die dazu notwendigen Umlenkspiegel wurden verhüllt.

Vor den Eintrittsspalt, direkt hinter dem Linsensystem, wurde ein 1 mm Farbfilter BG 12 / 46 / in den Strahlengang eingesetzt.

Die Wirksamkeit der Falschlichtunterdrückung wurde durch eine Probe sehr ähnlichen Streuvermögens (Durol) überprüft, die im Bereich der Eximerenfluoreszenz des Pyrens selbst nicht fluoresziert.

Die Intensitätsstabilität der Farbstofflaseremission ist größer, wenn man die Laserfarbstofflösung mit allen im sichtbaren Spektalbereich verfügbaren Laserlinien des Ar^+-Lasers anregt (siehe Kapitel 3.3.).

Die Laserlinien zwischen 450 nm und 480 nm werden aber nur schlecht vom Rhodamin 6 G absorbiert und lassen sich in der Farbstofflaseremission beobachten. Diese Linien erzeugen eine Rayleighstreuung, die im Frequenzbereich der Eximerenfluoreszenz des Pyrens liegt. Aus diesem Grunde wurde zwischen Farbstofflaser und Probe ein Kantenfilter (OG 515 , 2 mm) / 46 / eingesetzt.

Nach dem Passieren des Kantenfilters wurde das Anregungslicht durch einen Achromaten (2 Linsen) auf die Probe fokussiert.

2.9.3. Messung der verzögerten Fluoreszenz

Die registrierte Fluoreszenz des kristallinen Pyrens bestand ausschließlich aus Eximerenfluoreszenz. Die geringe Größe der Emission machte eine Signalakkumulation erforlich. Im Gegensatz zur Liniendetektion der Resonanz-Rayleighmessung erscheint bei der breitbandigen Eximerenfluoreszenz auf der gesamten festgelegten Detektionsfläche des Targets ein Signal. Die Korrektur des Meßsignals um den Betrag des Dunkelsignals ist wegen der geringen Größe des Fluoreszenzsignals besonders wichtig. Durch die Wahl des Verzögerungsmode (TIMING MODE 2, SCAN MODE 3, 15 BLANKS) konnte das Dunkelsignal während der Messung aufgenommen werden. Bei diesem Verzögerungsmodus wird von der vorgewählten Detektionsfläche auf dem Target wiederum eine bestimmte Kanalsequenz herausgenommen, auf der das Signal im Gegensatz zur Restdetektionsfläche akkumuliert wird. Die Restfläche verbleibt im Echtzeitbetrieb. Ist das Signal kleiner als das Signalrauschen der Vidiconröhre, sieht man im Echtzeitbetrieb kein Signal der verzögerten Fluoreszenz, sondern nur auf der Detektorfläche, die im Verzögerungsmodus betrieben wird. Da das Dunkelsignal dieser Aufnahmefläche im festen Verhältnis zum Dunkelsignal des Echtzeitbetriebes steht, konnte das Meßsignal jeder Messung um den aktuellen Dunkelsignalwert korrigiert werden. Die Präparation der Targetfläche auf einen definierten Anfangsstatus geschah wie bei der Messung des Streulichtspektrums. Die Fluoreszenzwerte unterschieden sich bei wiederholter Aufnahme unter gleichen Bedingungen nur um einige Promille.

Das Meßsignal wurde integriert und gegen die Anregungslichtwellenlänge bzw.-wellenzahl aufgetragen.

Als Ausschnitt der Eximerenfluoreszenz wurde ein 10 Å breites Wellenlängenintervall mit λ = 45oo Å als Zentrumswellenlänge vermessen.

Abb.11 zeigt das Anregungsspektrum der verzögerten Fluoreszenz im Wellenlängenintervall von 6o2o A bis 572o A.

2.9.4. Interpretation des Anregungsspektrums der verzögerten Fluoreszenz

Das Spektrum hat in dem vermessenen Wellenlängenintervall zwei Banden. Die Bande höherer Intensität fällt mit dem 0-0 Übergang der Phosphoreszenz /38/ zusammen. Die zweite Bande wird einem vibronischen 0-1 Übergang zugeordnet.

Das Phosphoreszenzspektrum des Pyrens zeigt die Progression einer Schwingung von 406 cm^{-1}, die aus dem Ramanspektrum und zugehörigen Polarisationsgradmessungen /35/ als totalsymmetrische Schwingung identifiziert wurde. Diese vibronischen Übergänge sind durch die Born-Oppenheimer Näherung interpretierbar; Herzberg-Teller Kopplungen brauchen nicht berücksichtigt zu werden.

Auch im Anregungspektrum der verzögerten Fluoreszenz führt diese totalsymmetrische Schwingung zur 0-1 Bande bei 17271 cm^{-1} . Dies wird aber nicht unmittelbar aus der Differenz der Bandenmittelpunkte sichtbar. Diese Differenz beträgt nur 387 cm^{-1} . Übergänge zwischen Singulettgrundzustand und angeregten Triplettniveaus können im Pyren nur von Schwingungen gerader Symmetrierasse begleitet werden, da sowohl die Punktgruppe des isolierten Moleküls (D_{2h}) als auch die Faktorgruppe des Kristalls (C_{2h}) / 36 / ein Inversionszentrum enthalten. Eine totalsymmetrische Schwingung mit 387 cm^{-1} ist im Ramanspektrum des Grundzustandes nicht aufzufinden. Dieser Widerspruch klärt sich durch eine Bandenprofilanalyse des vermessenen Spektrums auf.

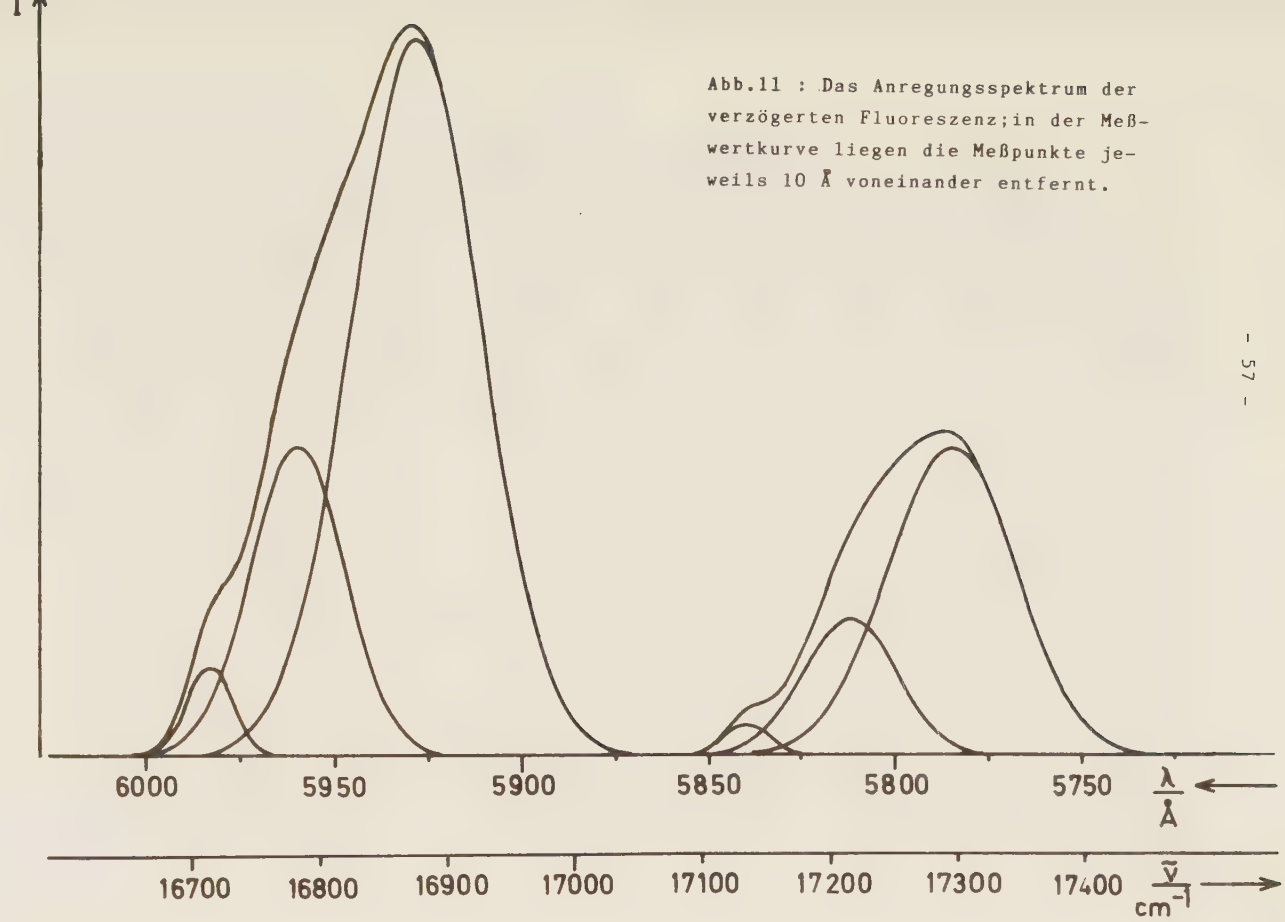


Abb.11 : Das Anregungsspektrum der verzögerten Fluoreszenz;in der Meßwertkurve liegen die Meßpunkte jeweils 10 Å voneinander entfernt.

Die O-O Bande des Anregungsspektrums der verzögerten Fluoreszenz hat, bezogen auf den Bandenschwerpunkt bei 593o Å, ein unsymmetrisches Kurvenprofil: Die niederfrequente Flanke steigt deutlich flacher an als die höherfrequente und im Bereich des Intensitätsmaximums zeigt sich eine Schulter. Die Flanke des O-O Übergangs auf der Seite höherer Wellenzahlen läßt sich im Bereich von 16892 cm^{-1} bis 17o65 cm^{-1} mit einem Gaußprofil zur Deckung bringen. Die Halbwertsbreite dieser Gaußkurve beträgt 115 cm^{-1} und das Intensitätsmaximum liegt bei 16883 cm^{-1}. Das Maximum der Kurve des O-1 Überganges bei 17289 cm^{-1} hat dann zu der Gaußkurve den Abstand von 4o6 cm^{-1} . Nimmt man für die Bande bei 17289 cm^{-1} eine symmetrische Intensitätsverteilung an, kann aus der Differenz der vermessenen Kurve und dieses Bandenprofils eine weitere Bande bei 17212 cm^{-1} erhalten werden. Nach demselben Verfahren wird auch im O-O Übergang eine weitere Bande bei 16794 cm^{-1} ermittelt. Die so gewonnenen Banden haben einen Abstand von 4o6 cm^{-1} zueinander. Vervollständigt wird die Bandenkontur des Spektrums noch durch ein drittes Paar. Ihre Intensitätsmaxima liegen bei 16728 cm^{-1} und 17135 cm^{-1}. Dabei wird die Bande kleinerer Wellenzahl durch eine schwache Schulter im Bandenzug des O-O Übergangs ausgewiesen.

Nach der Röntgenstrukturanalyse / 36 / enthält die Elementarzelle des Pyrenkristalls vier Moleküle, die zu zwei Paaren sandwichartig angeordnet sind. Die Raumgruppe ist C_{2h}^{5} . Diese ist isomorph zu C_{2h} . Gemäß der Theorie von Davydov / 47 / werden die elektronischen Niveaus im kristallinen Pyren vierfach aufgespalten, wobei die vier Komponenten jeweils zu den Symmetrierassen A_g, B_g, A_u und B_u der Faktorgruppe C_{2h} gehören. Durch die Paritätsauswahlregel sind optische Übergänge vom Grundzustand der Symmetriespezies A_g nach höheren Zuständen nur dann erlaubt, wenn diese ungeraden Symmetrierassen angehören.

Tieftemperaturphosphoreszenzmessungen / 38 / und theoretische Berechnungen /48/ zeigen, daß die Zustände der Rassen A_u und B_u energetisch nur um 2 cm^{-1} voneinander verschieden sind, während die Banden in dem vermessenen Spektrum Abstände von jeweils 89 cm^{-1} und 115 cm^{-1} zueinander haben. Die Niveaus gerader Symmetrierassen unterscheiden sich ebenfalls nur um wenige Wellenzahlen voneinander und liegen um rund 136 cm^{-1} energetisch über den Zuständen ungerader Rassen.

Man kann also die Existenz der aus der Bandenprofilanalyse errechneten Übergänge nicht auf die Davydov-Aufspaltung zurückführen.

Die Lage der Subbanden läßt vielmehr darauf schließen, daß zusätzliche Anregungsspektren der verzögerten Fluoreszenz die Hauptbande begleiten, deren 0-0 Banden zu niedrigeren Wellenzahlen verschoben sind. Solche Spektren haben ihren Ursprung in Fallenmolekülen, deren kristalline Umgebung stark gestört ist. Derartige Verschiebungen von 0-0 Übergängen kann man auch in den Phosphoreszenzspektren von Fallenmolekülen beobachten / 49 /. Da die Fallenmoleküle im aufgenommenen Spektrum einen Beitrag zur Eximerenzfluoreszenz liefern, kann die paarweise Anordnung dieser Moleküle nicht aufgehoben sein.

2.1o Vergleich zwischen Streu-und Fluoreszenzanregungsspektrum

Das Resonanz-Rayleighspektrum und das Anregungsspektrum der verzögerten Fluoreszenz unterscheiden sich nicht nur in der Anzahl der aufgenommenen Übergänge. Die Halbwertsbreiten der Übergänge sowie deren Frequenzen im Spektrum differieren ebenfalls.

Im Resonanz-Rayleighspektrum ist der 0-0 Übergang gegenüber dem Absorptionsspektrum um 175 cm^{-1} zu kleineren Wellen-

zahlen verschoben. Diese Verschiebung findet sich auch im Resonanz-Raman-Anregungsspektrum, das an dieser Substanz mit der totalsymmetrischen Schwingung bei 4o6 cm^{-1} im Wellenlängenintervall von 6o2o Å bis 586o Å aufgenommen wurde.

Bei dem Resonanz-Raman-Anregungsspektrum wird die Intensitätsänderung einer ramanaktiven Schwingung gegen die Anregungslichtwellenzahl aufgetragen. Das Aufnahmeverfahren entspricht dem des Resonanz-Rayleighspektrums. Die Intensitätsänderungen wurden in der im Kapitel 2.9.3. beschriebenen Weise registriert.

Ähnliche Verschiebungen zwischen Absorptions- und Resonanzstreuspektren sind in einigen Fällen auch bei der Untersuchung von Resonanzeffekten an angeregten Singulettzuständen beobachtet worden. / 5o /

Die Vielzahl nicht-totalsymmetrischer Schwingungen in Resonanz-Rayleighspektren läßt sich durch den in Kapitel 2.2.1. dargestellten theoretischen Ansatz erklären. Werden die Wellenfunktionen, die die Wellenfunktion des virtuellen Zustandes gemäß der zeitabhängigen Störungsrechnung aufbauen, durch die Herzberg-Teller-Entwicklung erzeugt, so können im Streuspektrum nicht-totalsymmetrische Schwingungen erscheinen / 23 /.

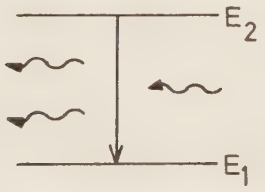
Durch den Herzberg-Teller Ansatz gebildete Wellenfunktionen besitzen andere Energiewerte als die durch Born-Oppenheimer-Näherung konstruierten Wellenfunktionen. Deswegen müßten in den Formeln zur Streuintensität (z.B.Gleichung 68) die in den Nennern der Tensorelemente vorhandenen Eigenfrequenzen der Molekülzustände auch als Funktion $\nu_m(Q)$ der die vibronische Kopplung verursachenden Normalkoordinate dargestellt werden. Bei einer starken Kopplung wird sich dementsprechend auch die Frequenz $\nu_m(Q)$ gegenüber der Frequenz ν_m der Born-Oppenheimer Näherung verschieben, so daß die O-O Übergänge in beiden Spektren nicht notwendigerweise bei derselben Wellenzahl liegen.

3. Absorptionsmessungen innerhalb des Laserresonators

3.1. Einführung

Der Laser ist eine Lichtquelle, die nach dem Prinzip der induzierten Emission Strahlung aussendet.

Ein optischer Emissionsvorgang zwischen den Energieniveaus E_1 und E_2 heißt induziert, wenn die Ausstrahlung eines Lichtquants durch ein schon vorhandenes elektromagnetisches Strahlungsfeld verursacht wird /51/.



Die Wahrscheinlichkeit W_{21}, daß ein angeregtes Teilchen pro Sekunde ein Photon abstrahlt, ist damit für die induzierte Emission proportional zur spektralen Energiedichte $n(\nu)$ am Ort des Teilchens. Der Proportionalitätsfaktor B_{21} ist der Einsteinkoeffizient der induzierten Emission.

$$W_{21} = B_{21}\, n(\nu) \qquad (92)$$

Der umgekehrte Prozeß der Lichtabsorption kann nur in Anwesenheit eines Strahlungsfeldes erfolgen, ist also

auch induziert. Die Wahrscheinlichkeit W_{12} für diesen Vorgang ist gleich

$$W_{12} = B_{12}\, n(\nu) \qquad (93)$$

Daneben besteht für ein angeregtes Atom oder Molekül noch die Möglichkeit, ohne den Einfluß eines externen elektromagnetischen Feldes ein Photon abzugeben. Die Wahrscheinlichkeit dieser spontanen Emission ist gleich dem Einstein-A-Koeffizienten A_{21}

$$W_{21}' = A_{21} \qquad (94)$$

Die Einsteinkoeffizienten der Absorption und induzierten Emission sind gleich, vorausgesetzt Anfangs-und Endniveau des optischen Übergangs haben gleichen Entartungsgrad.

Ist die Zahl Z_1 der pro Sekunde und Volumeneinheit emittierten Photonen größer als die Zahl Z_2 der absorbierten Photonen

$$Z_2 = N_2\, B_{21}\, p(\nu) \qquad (95)$$

$$Z_1 = N_1\, B_{21}\, p(\nu) \qquad (96)$$

dann wird die spektrale Energiedichte erhöht. Die Zahl N_2 der angeregten Teilchen muß dazu größer sein als N_1, die Zahl der Teilchen im Grundzustand.

In einem Laser benötigt man also ein verstärkendes Medium, das diese Besetzungsinversion herstellen kann und außerdem einen Mechanismus, der eine ausreichende Zahl angeregter Teilchen erzeugt.

Beides läßt sich am einfachsten durch Bilanzgleichungen der an den optischen Vorgängen beteiligten Teilchen veranschaulichen.

Abbildung 12 zeigt schematisch die in die Gleichungen aufzunehmenden Vorgänge.

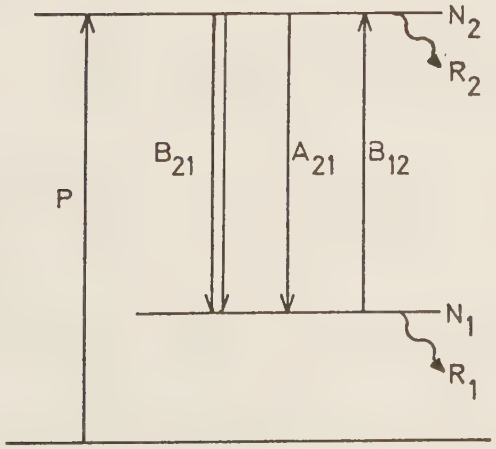


Abb. 12: Die am Laserprozeß beteiligten Übergänge

Die Pumprate P ist die Zahl der pro Volumen- und Zeiteinheit erzeugten angeregten Teilchen. Die Konstanten R_1 und R_2 bestimmen die Größen strahlungsloser Desaktivierungsprozesse der beteiligten Zustände 1 und 2.

Die zeitlichen Änderungen der Teilchendichten beider Zustände ergeben sich aus den folgenden Gleichungen

$$\frac{dN_1}{dt} = (N_2-N_1)\, B_{12} n(\nu) + N_2 A - N_1 R_1 \qquad (97)$$

$$\frac{dN_2}{dt} = P-(N_2-N_1)\, B_{12}\, n(\nu) - N_2 A - N_2 R_2 \qquad (98)$$

Mit der Photonenverlustrate χ kann man das Zeitverhalten der Photonendichte beschreiben.

$$\frac{dn}{dt} = -\chi n + (N_2-N_1)\, B_{21}\, n \qquad (99)$$

Die Photonenverlustrate faßt alle Prozesse zusammen, die eine Verringerung der Photonenzahl im Laser bewirken.

Im stationären Betrieb sind die Ableitungen nach der Zeit gleich Null und die Besetzungszahldifferenz $\Delta N = N_2 - N_1$ ergibt sich zu

$$\Delta N = \frac{(R_1 - A)\, P}{B\, n\, (R_1+R_2) + A R_1 + R_1 R_2} \qquad (100)$$

mit $B_{12} = B_{21} = B$

Ist $R_1 > A$, liegt Besetzungsinversion vor, die ihren größten Wert ΔN_o erreicht, wenn die die Strahlung induzierende Photonendichte n fehlt.

Nullsetzen von Gleichung (99) ergibt die Größe der Schwellwertinversion.

$$\Delta N_S = \frac{X}{B} \qquad (101)$$

Das ist die Besetzungszahldifferenz zwischen den Zuständen, die notwendigerweise erreicht werden muß , damit das System Strahlung verstärken kann.

Im stationären Betrieb bekommt dann die Photonendichte den Wert

$$n = \frac{AR_1 + R_1R_2}{B(R_1+R_2)} \left[\frac{\Delta N_o}{\Delta N_s} - 1\right] \qquad (102)$$

Die Besetzungszahldifferenzen sind durch die Gleichungen (1oo) und (1o1) frequenzabhängig und ergeben den in Abb.13 skizzierten Zusammenhang. Die ausgezogene Kurve ist dabei $\Delta N_o(\nu)$

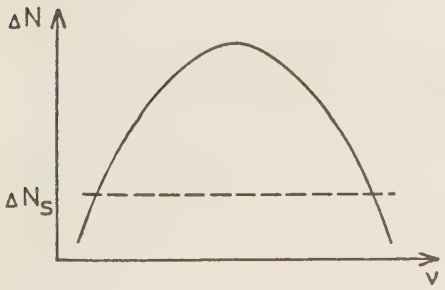


Abb. 13: Das spektrale Verstärkungsprofil eines Lasers

Da die Wahrscheinlichkeit für induzierte Emission mit der Photonendichte wächst, werden in der Zeiteinheit umso mehr Photonen erzeugt, je länger jedes Photon in dem aktiven Medium verweilt. Lange Verweilzeiten werden durch Einsetzen des aktiven Mediums in einen optischen Resonator garantiert, der im einfachsten Falle aus 2 gegenüberstehenden Spiegeln besteht, die über ein hohes Reflektionsvermögen verfügen müssen. Dadurch können die Photonen häufig den Raum zwischen den Spiegeln durchqueren und die Besetzungsinversion im aktiven Medium abbauen, ehe sie durch Resttransmission der Spiegel oder Beugung an den Spiegelrändern den Resonator verlassen. Diese Anordnung schafft eine Richtungsselektion der Strahlung: Photonen, die senkrecht auf die Spiegeloberfläche auftreffen, verbleiben wesentlich länger im Resonator und können damit einen größeren Anteil an induzierter Emission liefern als Lichtquanten, die unter einem bestimmten Winkel auf die Spiegeloberfläche auftreffen, da sie schon nach wenigen Durchläufen den Resonator verlassen. Setzt man nun eine absorbierende Substanz in den Laserresonator ein, wird die Anzahl der absorbierten Photonen gegenüber der Einwegabsorption durch die große Verweilzeit der Photonen erhöht.

Die absorbierende Probe im Resonator erhöht die Photonenverlustrate, so daß die Schwellwertinversion steigt und damit die Photonendichte bei konstanter Pumprate im Resonator sinkt.

Unter Verwendung der Gleichung (1o2) läßt sich die relative Photonendichteänderung $\frac{\Delta n}{n}$ als Funktion der durch die Absorption bedingten Photonenverlustratenänderung $\Delta\chi$ ausdrücken:

$$\frac{\Delta n}{n} = \frac{\Delta N_o}{\Delta N_o - \Delta N_s} \frac{\Delta\chi}{\chi + \Delta\chi} \qquad (103)$$

Gegenüber der Einwegabsorption mit

$$\frac{\Delta n}{n} = \Delta\chi \qquad (104)$$

erhält man bei der Absorptionsmessung im Laser einen Verstärkungsfaktor $V = \Delta n/n$

$$V = \frac{\Delta N_o}{\Delta N_o - \Delta N_s} \frac{1}{\chi + \Delta\chi} \qquad (105)$$

Die Verstärkung wird also dann sehr groß, wenn sich ΔN_o und ΔN_s nur wenig voneinander unterscheiden und die übrigen Verluste im Resonator, ausgedrückt durch χ, möglichst gering gehalten werden.

Innerhalb des spektralen Verstärkungsprofils wird in einem Laserresonator nur die Strahlung vorhanden sein können, deren Frequenzen mit den durch die Resonatorgeometrie festgelegten und vom verstärkenden Medium spezifisch beeinflußten Eigenschwingungen (Moden) des Resonators zusammenfallen. Alle anderen Frequenzen werden durch Interferenz gelöscht.

Erfährt eine Mode gegenüber den anderen Moden durch Absorption einen zusätzlichen Verlust, so wird ihre Photonendichte geringer und die Abbaufähigkeit der Besetzungsinversion durch diese Mode wird gegenüber den anderen Moden geschwächt. Können alle Moden durch dieselben angeregten Moleküle des Lasermechanismus verstärkt werden, wie es z.B. bei Farbstofflasern der Fall ist / 52 /, nimmt die Verstärkung der Moden gegenüber der einen mit zusätzlichen Verlusten versehenen Mode weiter zu.
Die so verstärkten Moden können die Besetzungsinversion noch weiter abbauen, was zu einer weiteren Schwächung

der absorbierten Mode führt. Die Konkurrenz zwischen absorbierten und nicht absorbierten Moden kann damit zu einer drastischen Intensitätssenkung der absorbierten Moden gegenüber allen nicht absorbierten führen / 53 /.

Leider ist dieser Modenkonkurrenzeffekt für die Absorptionsmessung nur sehr begrenzt einsetzbar. Bei einem Spiegelabstand von 1 m beträgt der Frequenzabstand longitudinaler Moden ca. 15o MHz bzw. $5 \cdot 1o^{-3} cm^{-1}$.

Dieser Effekt kann nur an atomaren Übergängen oder bei der Untersuchung von Rotationsfeinstrukturen in optischen Übergängen sehr kleiner Moleküle in der Gasphase bei niedrigen Drücken ausgenutzt werden.

Absorptionen im Laser wurden deshalb fast ausschließlich an gas- oder dampfförmigen Proben wie Jod / 54 /, Natrium / 55 /, Wasser / 56 / und Strontium / 57 / in Breitbandlasern nahe ihrer Laserschwelle untersucht.

Auch theoretische Arbeiten auf dem Gebiet der Laserabsorptionsspektroskopie beschäftigten sich vornehmlich mit diesen Modenkonkurrenzprozessen /58/59/6o/61/.

Die Halbwertsbreiten der Absorptionsbanden gelöster Molekülverbindungen erstrecken sich in der Regel über einen größeren Wellenlängenbereich als die spektralen Verstärkungsprofile der Farbstofflaser. In diesen Fällen werden alle anschwingbaren Moden näherungsweise gleich geschwächt, so daß Modenkonkurrenzprozesse nicht stattfinden können.

Für quantitative Absorptionsmessungen im Laser ist die aus Gleichung (1o5) abgeleitete Folgerung, nämlich möglichst nahe an der Laserschwelle zu messen, praktisch nicht zu realisieren.

In der Nähe der Laserschwelle haben die Besetzungszahldifferenzen ΔN_o und ΔN_s nahezu den gleichen Wert. Kleine Schwankungen beider Größen verursachen große Veränderungen in der Photonenzahl. Dadurch bleibt auch der Verstärkungsfaktor nicht mehr konstant, so daß eine eindeutige Beziehung zwischen der Senkung der Photonenzahl und der absorptionsabhängigen Photonenverlustrate $\Delta\chi$ nicht mehr gewährleistet ist. Außerdem ist in der Nähe der Laserschwelle der Wert der spontanen Emission nicht mehr zu vernachlässigen.

In dieser Arbeit wurden Absorptionen an optischen Übergängen großer Halbwertsbreite sehr weit von der Laserschwelle entfernt gemessen. Für diese Messungen kleiner Absorptionen wurde die im folgenden beschriebene Apparatur aufgebaut.

3.2. Das Lasersystem

Die Absorptionsmessungen wurden in einem Farbstofflaser ausgeführt, dessen Resonator verlängert und durch einen opto-akustischen Auskoppler(Cavity Dumper)abgeschlossen wurde.

Die Beschreibungsgrößen dieses Lasers und deren Änderungen durch die Einbringung einer Probenküvette ergeben sich aus den den Laser aufbauenden Segmenten Farbstofflaser und Cavity Dumper.

3.2.1. Die optischen Komponenten des Farbstofflaserresonators

Der verwendete Farbstofflaser ist das Modell 375 von Spectra Physics. Abb. 14 zeigt die Konstruktion des Resonators.

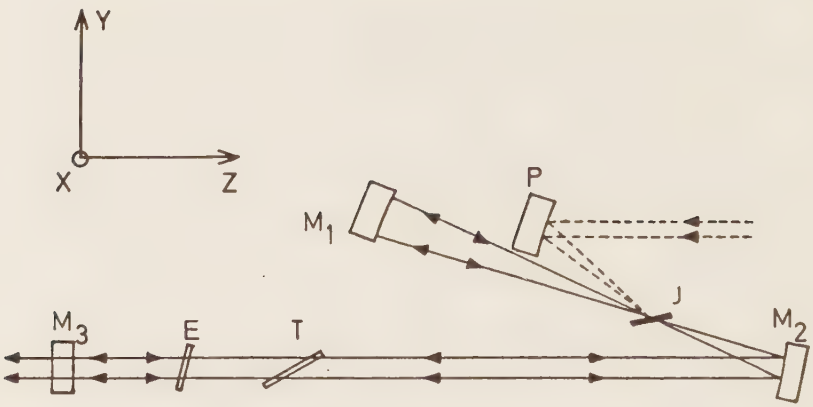


Abb. 14: der Farbstofflaserresonator

Der gefaltete Resonator wird durch den End-(M_1), Falte-(M_2) und den Auskoppelspiegel (M_3) aufgespannt Die Spiegel M_1, M_2 und der Pumpspiegel (P) sind Konkavspiegel gleicher Krümmung (Brennweite 5 cm). Der Auskoppelspiegel ist plan.

Das verstärkende, laseraktive Medium ist der Flüssigkeitsstrahl einer Farbstofflösung, der durch die Düse J senkrecht zu Y-Z-Ebene des Resonators fließt. Im Zentrum des Flüssigkeitsstrahls müssen die Brennpunkte von Pump-und Faltespiegel sowie der Krümmungsmittelpunkt des Endspiegels zusammenfallen.

Die Düse des Flüssigkeitsstrahls hat in der Y-Z-Ebene einen festen Ort. In der X-Y-Ebene ist sie lateral zur optischen Achse des Resonators verschiebbar.

Pump-, Falte- und Endspiegel sind auf Ebenen montiert,

deren verstellbare Dreipunktauflagen Winkeländerungen zu den X-Y-und Y-Z-Ebenen des Koordinatensystems ermöglichen und außerdem eine Verschiebbarkeit der Spiegel parallel zur Z-Richtung schaffen.

Die Montageplatte des Auskoppelspiegels braucht in Z-Richtung nicht verschiebbar zu sein, da dieser Spiegel plan ist. Die Winkeleinstellmöglichkeiten entsprechen denen der anderen Spiegel.
Die wellenlängenselektierenden Elemente sind das tuning wedge (T) und das Feinetalon (E). Um die Reflektionsverluste zu minimalisieren, nehmen die Normalen des tuning wedges und der Strahldüse des aktiven Lasermediums zur Strahlachse den Brewster-Winkel ein.

3.2.2. Das verstärkende Medium

Das verstärkende Medium eines Farbstofflasers ist eine Farbstofflösung, deren Fluoreszenz zur induzierten Emission ausgenutzt wird. Laserfarbstoffe sind photochemisch und thermisch stabile Substanzen mit hohen Fluoreszenzquantenausbeuten.

Das aktive Medium in dem verwendeten Farbstofflaser war eine $2 \cdot 10^{-3}$ molare Lösung des Farbstoffes Rhodamin 6 G in Ethylenglykol. Das Wellenlängenintervall, in dem dieser Farbstoff in Ethylenglykol lasert, liegt bei einer Pumpleistung von 4 Watt zwischen 570 nm und 650 nm.

Im sichtbaren Spektralbereich hat das Rhodamin 6 G eine breite Absorptionsbande zwischen 450 nm und 575 nm. Dieser Übergang kann durch die Linien bei 488 nm und 514,5 nm eines Ar^+-Lasers angeregt werden. Der eingesetzte Ar^+-Laser war das Modell 171-18 der Firma Spectra Physics.

In kontinuierlich betriebenen Farbstofflasern muß die Farbstofflösung rasch umgepumpt werden. Dies hat zwei Gründe:
- In Farbstoffmolekülen, wie dem Rhodamin 6 G, fallen die Frequenzen der Triplett-Triplett-Absorption in

den Bereich der Fluoreszenz, die für den Laserprozeß ausgenutzt werden kann. Die Besetzung des ersten angeregten Triplettniveaus durch intersystem crossing aus dem angeregten Singulettniveau S_1 führt damit zu einer Reduzierung der Laserleistung. Um in dem Fokus des Pumplaserlichtes die Konzentration der Triplett-Moleküle nicht allzu groß werden zu lassen und damit die daraus resultierenden Verluste an Laserlichtintensität, wird die Farbstofflösung durch Umpumpen ständig erneuert.

- Die Absorption des Pumpstrahllichtes erwärmt die Farbstofflösung und verändert dadurch Dichte und Brechungsindex, da beide Stoffeigenschaften temperaturabhängig sind. Die optischen Eigenschaften des verstärkenden Mediums würden dadurch schnell verändert werden, wenn nicht durch das Umpumpen die Farbstofflösung nach dem Verlassen des Resonators an einem mit Wasser gespeisten Kühlblock die aufgenommene Wärmeenergie wieder abgeben könnte.

Der Farbstoff wurde von der Firma Merck bezogen und hatte den Reinheitsgrad " zum Mikroskopieren ". Dieses Produkt wurde mehrmals in einem Lösungsmittelgemisch aus Dekalin und Ethanol (Volumenverhältnis 2:1) umkristallisiert. Das Dünnschichtchromatogramm des so gereinigten Materials war mit dem Rhodamin 6 G der Firma Exciton(Reinheitsgrad "Lasergrade") identisch, so daß keine weiteren Reinigungsschritte mehr unternommen wurden. Das Ethylenglykol hatte p.a. Qualität.

Auf den Zusatz von Triplettquenchern, wie z.B.Cyclooctatetraen, zur Farbstofflösung wurde verzichtet.

3.2.3. Die wellenlängenselektierenden Elemente im Resonator

Setzt man in den Resonator des Farbstofflasers optische Elemente mit wellenlängenabhängiger Transmission ein,

erhält der Laser zusätzliche wellenlängenabhängige Verluste. Der Laser schwingt dann nur auf solchen Wellenlängen, bei denen die Transmission des eingesetzten optischen Elementes am größten ist.

Eine derartige Funktion erfüllt das tuning wedge. Es besteht aus einem planparallelen Glasgrundkörper, der mit einer beidseitig verspiegelten keilförmigen Deckschicht belegt ist / 62 /. Das tuning wedge wird dadurch zu einem Fabry-Perot Etalon.

Die Transmission T, das Verhältnis von einfallender Lichtintensität I_o zur durchgelassenen Intensität I_D eines Fabry-Perot Etalons oder eines etalonähnlichen tuning wedges, wird durch die Airy-Formel angegeben /63/.

$$T = \frac{I_D}{I_o} = \frac{1}{1 + \frac{4R}{(1-R)^2} \sin^2 \phi} \qquad (106)$$

R ist der Reflektionsgrad des tuning wedges. Bei jedem Durchgang des Strahles durch die Platte tritt eine Phasenänderung ϕ um den Betrag

$$\phi = \frac{2 \pi h}{\lambda} \cos \alpha \qquad (107)$$

ein, wobei h die Plattendicke, λ die Wellenlänge des Lichtes und α der Winkel des Strahls in der Platte gegen die Normale bedeutet. Trägt man die aus der Airy-Formel errechneten Transmissionen als Funktion der

Frequenz auf, erhält man je nach Reflektionsgrad bei unveränderten Einfallswinkeln folgendes Bild:

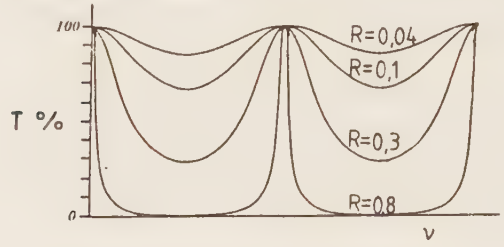


Abb. 15: Frequenzabhängigkeit der Transmissionskurve nach der Airy-Formel

Das benutzte tuning wedge hat etwa einen Abstand zwischen zwei aufeinander folgenden Transmissionsmaxima von 100 THz (11o nm) /62/. Diese Frequenzdifferenz ist damit größer als das Frequenzintervall des spektralen Verstärkungsprofils.

Bei Veränderung der Plattendicke verschieben sich gemäß den letzten beiden Gleichungen die Frequenzen der Transmissionsmaxima. Die gleiche Wirkung erzielt man durch die laterale Verschiebung des tuning wedges zur Strahlachse des Laserstrahles im Resonator. Die Arbeitsweise des tuning wedges demonstriert Abb. 16.

Abb. 16: Die Arbeitsweise des tuning wedges

Durch die Lage des Maximums der Transmissionskurve zum spektralen Verstärkungsprofil wird die Frequenz des Laserlichtes festgelegt. Die Linie hat dabei eine Halbwertsbreite von ca.6 cm^{-1} . Die geringe spektrale Linienbreite läßt sich durch Modenkonkurrenzprozesse erklären.

Der Laser schwingt auf Moden an, deren Frequenzen im Bereich der größten Transmission des tuning wedges innerhalb des Verstärkungsprofils liegen. Die Besetzungsinversion wird bis zur Sättigung abgebaut, also bis zu einem Wert, bei dem Verluste und Verstärkung sich im Laser ausgleichen. Dadurch wächst die Intensität dieser Moden an. Da bei einem Farbstofflaser alle angeregten Moleküle zur Verstärkung der Moden zur Verfügung stehen, bleibt durch die Dominanz der zuerst entstandenen Moden nur noch wenig von der im verstärkenden Medium erzeugten Besetzungsinversion für die anderen Moden übrig. Da diese Moden noch zusätzliche Verluste durch die zu ihren Frequenzen gehörenden niedrigeren Transmissionsgrade des tuning wedges erhalten, werden sie vollständig unterdrückt.

Das Feinetalon ist eine planparallele Quarzplatte mit einer Stärke von o,11 mm. Die Maxima in der Transmission liegen nur 9oo GHz (ca. 1 nm) auseinander / 62 /. Da der Reflektionsgrad des Quarzes klein gegenüber dem des tuning wedges ist, verläuft die frequenzabhängige Transmissionskurve wesentlich flacher. Das Etalon hat die Funktion eines wellenlängenabhängigen Transmissionsfilters zur Einengung der durch das tuning wedge vorgegebenen Laserlinienbreite. Die Frequenzverschiebung der Transmissionsmaxima wird bei dem Etalon durch Veränderung des Einfallswinkels zur Normalen des Etalons erreicht.

Das Zusammenwirken von tuning wedge und Etalon zeigt die Abb. 17

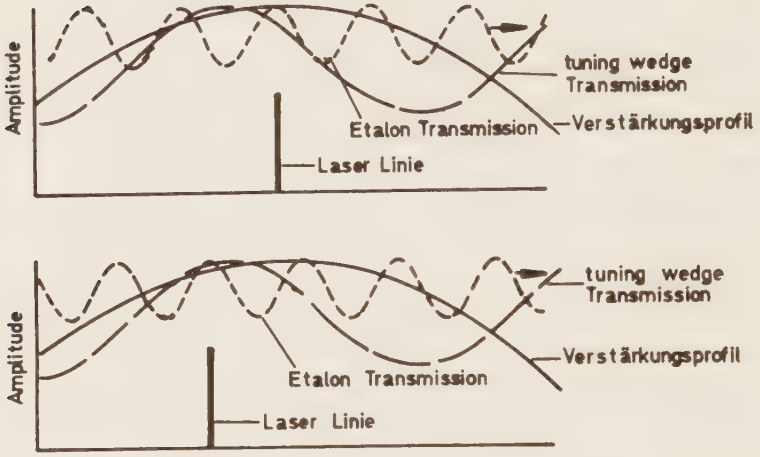


Abb. 17

Mit beiden optischen Elementen kann innerhalb des spektralen Verstärkungsprofils jede gewünschte Wellenlänge in Schritten von 0,1 Å (ca. o,3 cm^{-1}) eingestellt werden.

Durch die Verwendung des Vielkanalanalysators als Meßwertempfänger zur Kontrolle der Einstellungen von tuning wedge und Feinetalon konnte gewährleistet werden, daß der Laser bei den Messungen stets nur eine Linie emittierte.

3.2.4. Probenhalter und Küvette

Die Probenküvette wurde in den Raum zwischen tuning wedge-Auflage und Endspiegelplatten des Farbstofflasers eingesetzt. Der Probenhalter besteht aus einem zylindrischen Aluminiumblock, der in einen dreh- und kippbaren Spiegelhalter der Firma Oriel eingesetzt wurde. Beide Bewegungsarten gewährleisten eine Justage der Küvette in horizontaler (X -) und vertikaler (Y -) Richtung zur optischen Z-Achse. Die Lage des Koordinatensystems ist in Abb. 14 wiedergegeben. Die Küvette wurde in eine durchgehende vertikale Ausfräsung des Aluminiumblockes eingesetzt und mit einer dünnen Platte an ihrer Frontseite durch eine Kunststoffschraube festgeklemmt.

Die in den Messungen benutzte 1 cm Blockküvette aus Quarz war von der Herstellerfirma (Helma) interferometrisch ausgemessen worden. Angaben über Keilfehler, d.h. nicht vollständige Planparallelität der Küvettenfenster, konnten nicht in Erfahrung gebracht werden.

Diese interferometrisch ausgemessene Küvette eignete sich deshalb für Absorptionsmessungen im Laserresonator, weil durch sie die Laserschwelle wesentlich geringer angehoben wurde als durch andere Blockküvetten.

3.2.5 Der opto-akustische Auskoppler (Cavity Dumper)

Der opto-akustische Auskoppler stellt ein technisches Prinzip dar, bei dem im Laser gespeicherte Energie in Form kurzer Lichtpulse (10-15 ns) bei vorgewählter Repetitionsrate ausgekoppelt wird.

Das Prinzip des Cavity Dumpers beruht auf dem Debye-Sears-Effekt / 64/ 65 /.

In einem optisch transparenten Medium wird ein Ultraschallwellenzug erzeugt. Die sich ausbreitende Schallwelle erzeugt Dichte- und somit Brechungsindexänderungen. Das Medium bekommt auf diese Weise ein Phasengitter aufgeprägt.

Tritt nun durch das Medium monochromatisches Licht, wird ein Teil des Lichtes an diesem Phasengitter gebeugt.

Die Wellenfronten der Schallwelle kann man sich ihrer Wirkung auf das einfallende Licht in Analogie zu einem Reflektionsgitter als partiell reflektierende Spiegel vorstellen. Sie bewegen sich mit der Schallgeschwindigkeit im Medium fort und haben zueinander den Abstand der Schallwellenlänge λ_s (Abb.18).

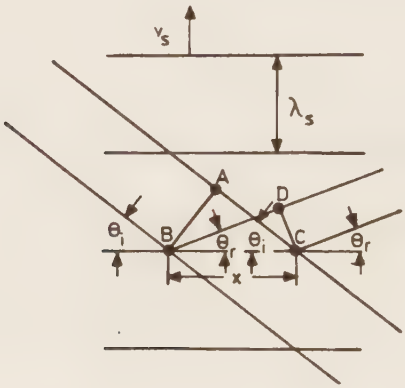


Abb. 18

Als Voraussetzung zur Beugung unter dem Winkel θ_r muß die Wegdifferenz AC-BD in Abb. 18 ein Vielfaches der optischen Weglänge $\frac{\lambda}{n}$ in dem Medium sein.

$$x\,(\cos\theta_i - \cos\theta_r) = \frac{m\lambda}{n} \qquad (108)$$

Damit diese Beziehung für alle Punkte der Wellenfront entlang x erfüllt ist, muß m = 0 sein, so daß $\theta_i = \theta_r = \theta$ wird.

Das von zwei beliebigen akustischen Wellenfronten kommende Licht muß sich phasenrichtig addieren, d. h. es muß die Braggsche Beziehung, wie in Abb.19 dargestellt, erfüllt sein:

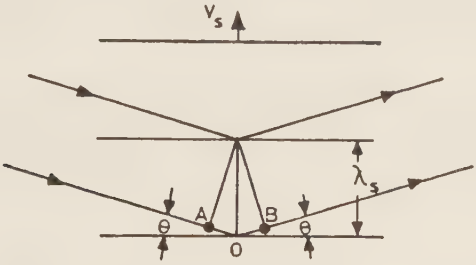


Abb. 19

$$2\,\lambda_s \sin\theta = \frac{\lambda}{n} \qquad (109)$$

Da das Licht an fortschreitenden Wellenfronten gebeugt wird, verändert sich aufgrund des Dopplereffektes die Frequenz der optischen Welle. Bei der durch das verwendete Gerät erzeugten Schallwelle hat diese Frequenzverschiebung einen Betrag von nur wenigen hunderstel Wellenzahlen.

Technisch verwirklicht wird der Debye-Sears Effekt in einer Braggzelle. Sie besteht aus einer Quarzplatte, auf deren einer Seitenfläche Elektroden und ein Piezokristall aufgebracht sind. Die diesen gegenüberliegende Seitenfläche ist abgeschrägt , um stehende akustische Wellen auszuschließen.

Um hohe Leistung des gebeugten Lichtes zu erzielen, ist es notwendig, sowohl eine große Lichtintensität als auch eine große akustische Leistung zur Verfügung zu haben. Dieses erreicht man durch Fokussierung des Laserlichtes und der Schallwelle. Die Fokussierung der Schallwelle wird durch eine gewölbte Quarzfläche auf der Seite des Piezokristalls verwirklicht / 68 /.

Die Fokussierung des Laserlichtes erfolgt durch die Einbringung der Braggzelle in den Fokus bzw. Mittelpunkt zweier Spiegel. Abb. 2o zeigt den Strahlengang des verwendeten Cavity Dumpers C 344 S der Firma Spectra Physics.

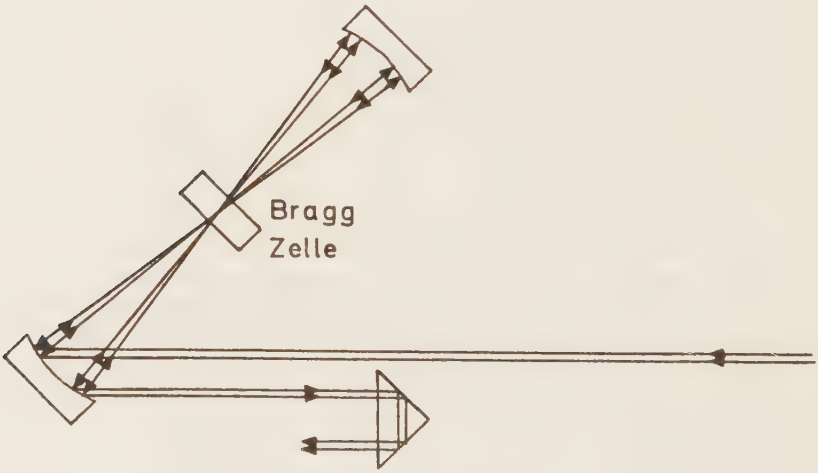


Abb. 20: Strahlengang des Cavity Dumpers

Die Spannungspulse für den Piezokristall der Braggzelle lieferte der Pulsgenerator 454 der Firma Spectra Physics.

Für die Absorptionsmessungen wurde der Auskoppelspiegel des Farbstofflasers entfernt und Farbstofflaser und Cavity Dumper zu einem Resonator zusammengefügt. Die Länge dieses Resonators entsprach mit ungefähr 1,8 m der Länge eines modegelockten Farbstofflaser-Cavity Dumper-Systems für einen Abstand longitudinaler Moden von 82 MHz.

3.3. Reduzierung der Leistungsschwankungen von Pump- und Farbstofflaser

Für die Messungen des Resonanz-Rayleighspektrums und der Absorptionen im Laserresonator war es notwendig, die Leistungsschwankungen des Farbstofflasers zu minimalisieren.

Dazu wurden zuerst die Intensitätsschwankungen der Pumplaserlichtquelle reduziert.

Im Argonionenplasma der Entladungsröhre des Gaslasers können im blau-grünen Spektralbereich 8 Übergänge des Argonions zur Lasertätigkeit verwendet werden. Diese können einzeln durch Einführung eines Littrowprismas in den Resonator oder zusammen durch Einsetzen eines planen Breitbandendspiegels zum Lasern gebracht werden. Beide optischen Anordnungen werden durch einen Bajonettverschluß in der Endplatte des Resonators verankert. Der Breitbandspiegel ist durch sein geringes Gewicht und seine Position direkt in der Nähe des Schnappverschlusses weniger empfindlich gegen mechanische Störungen als die weit aus der Halterung herausragende Anordnung des wellenlängenselektierenden Elementes. Im Betrieb mit dem Breitbandspiegel zeigte der Ar^+-Laser geringere Intensitätsfluktuationen.

Eine Störquelle, die auf Ar^+-Laser, Farbstofflaser und Cavity Dumper gleichermaßen einwirkt, ist der Körperschall, also

Schallwellen, die sich über Wände und Decken ausbreiten. Um den Einfluß dieser akustischen Vibrationen auf das Lasersystem zu reduzieren, wurden Ar^+ - Laser, Farbstofflaser und Cavity Dumper auf eine Granitplatte gesetzt (180cmx60cmx10cm). Diese Granitplatte wurde in Sand eingebettet und auf Styroporblöcken gelagert. Ein kreuzweise verspannter Doppel-T-Trägerrahmen trug den Gesamtaufbau. Störungen durch Gebäudeschwingungen, Trittschall oder andere Schallquellen konnten im Lasersignal nicht mehr festgestellt werden. Zum Konstanthalten der Betriebsparameter brauchte die Justage der Laserspiegel über Wochen nicht mehr nachkorrigiert zu werden. Höherfrequente Störungen (5o Hz) auf den Farbstofflaserbetrieb wurden durch das Umpumpen der Farbstofflösung erzeugt. Die Schwingungen der Zahnradpumpe übertrugen sich über die Rohrleitungen und die Flüssigkeitssäule der Farbstofflösung auf den freien Düsenstrahl im Resonator, wodurch sich die Farbstofflaserintensität mit der Pumpfrequenz änderte.

Die Schwingungen in der Farbstofflösung wurden durch das in Abb. 21 dargestellte Glasgefäß gedämpft.

Abb. 21

Es wurde zwischen Pumpe und Strahldüse in den Flüssigkeitskreislauf eingesetzt. Die von der Pumpe kommende

Flüssigkeit gelangt durch das Steigrohr auf die kegelförmige Gefäßwand, sammelt sich und wird durch die am Boden befindliche Öffnung zur Strahldüse transportiert.

Um die Übertragung der Schwingungen durch die Schlauchleitungen möglichst klein zu halten, wurde das Glasgefäß auf einem Laborstativ möglichst weit von der Zahnradpumpe angebracht, und die Schlauchleitungen von der Pumpe zum Gefäß sowie von dort zur Strahldüse sehr lang gehalten (jeweils über 1 m). Der Schlauch zum Gefäß hing frei, der zur Strahldüse wurde ungefähr in der Schlauchmitte an der zwischen Sandwanne und Styroporblöcken befindlichen Preßspanplatte des vorher beschriebenen Aufbaus befestigt.

Nach diesen Maßnahmen waren Störungen der Farbstofflaserausgangsleistung durch die Vibrationen der Zahnradpumpe nicht mehr erkennbar. Die noch verbleibenden Intensitätsschwankungen lagen beim Farbstofflaserbetrieb bei 1% und bei den für die Absorptionsmessungen gewählten Betriebsparametern (Kapitel 3.5) in den Pulsen des Cavity Dumpers bei wenigen Promillen.

3.4. Das Kühlsystem für den Ar^+- Laser

Bei dem Ar^+- Laser müssen Magnet, Plasmaröhre und Transistorenbank mit Wasser gekühlt werden, weil nahezu die gesamte vom Laser aufgenommene Leistung als Wärme wieder abgeführt werden muß . Die Leistungen liegen im Bereich von 1o bis 35 kW. Vom Hersteller Spectra Physics ist ein Anschluß an das Trinkwassernetz vorgesehen. Diese zwar am leichtesten zu realisierende Möglichkeit birgt aber auch Nachteile und Gefahren für die Plasmaröhre.
Die Plasmaröhren der Ar^+- Laser von Spectra Physics bestehen aus einer Reihe von BeO - Röhrensegmenten, die untereinander durch einen Sinterungsprozeß verbunden wurden. Die Abschlüsse der BeO-Röhren sind direkt an Glas und an Metall angeschmolzen. Alle diese Nahtstellen

reagieren empfindlich auf rasche Temperaturschwankungen. Allzu große Temperaturänderungen können zu einem Bruch der Röhre führen.
Tritt der sehr unwahrscheinliche, aber wegen des hohen Anschaffungspreises der Röhre durchaus ernstzunehmende Fall auf, daß während des Betriebes kurzfristig das Kühlwasser ausfällt oder der Wasserdruck stark schwankt, wird die Plasmaröhre thermisch und mechanisch außerordentlich starken Belastungen unterzogen. Um dies zu vermeiden, wurde ein Kühlsystem für den Ar^+-Laser installiert. Das Kühlsystem besteht aus einem primären und einem sekundären Kühlkreislauf.
Im sekundären Kühlkreislauf wird das an der Plasmaröhre, dem Magneten und der Transistorenbank erwärmte Wasser in zwei in Serie geschalteten Kreuzrohrbündelwärmeaustauschern gekühlt und anschließend in ein 200 Liter fassendes Reservoir geleitet. Der Kreis wird über zwei Pumpen,einen Filter und Druckmesser sowie einen By - Pass geschlossen. Die Kennlinie des Leitungssystems, d.h., der funktionale Zusammenhang zwischen der durchfließnenden Wassermenge und dem angelegten Druck, wird durch den größten Leitungswiderstand des Systems bestimmt, das ist in diesem Fall die Wegführung an der Plasmaröhre. Die zulässigen Arbeitspunkte dieser Kennlinie werden durch die Einstellung des Druckes bestimmt. Dies reguliert der By - Pass.
Der Primärkreislauf verfügt über ein Reduzierventil, mit dem die Durchflußmenge des Speisewassers kontrolliert werden kann. Die Stellung dieses Ventils bestimmt die Arbeitstemperatur des Sekundärkreislaufes und garantiert, daß dem Laser stets eine gleichmäßige Wassertemperatur zur Verfügung steht.
Weitere Vorteile eines Kühlkreislaufes liegen außerdem in
- der konstanten Kühltemperatur an der Röhre. Es kann sich an der Plasmaröhre leichter ein thermisches Gleichgewicht zur Umgebung einstellen; das verbessert

die Stabilität der Laserausgangsleistung.

- dem Gebrauch von destilliertem Wasser im Sekundärkreislauf. Die Anode der Plasmaröhre steht in direktem Kontakt mit dem Kühlwasser. Die Korrosion dieses Teils der Röhre ist eine der häufigsten Ursachen für die Zerstörung derartiger Laserröhren. Außerdem können bei Kühlung mit destilliertem Wasser keine Verengungen der Rohrquerschnitte im Bereich der Anode durch Kalkablagerungen auftreten.

3.5. Zur Durchführung der Messungen

Absorptionsmessungen im Laser lassen sich nur im Einstrahlverfahren durchführen. Die Probe wurde an einem festen Ort einjustiert und verblieb dort für alle Messungen. Küvettenwechsel, bei dem die Meßküvette gegen eine Vergleichsküvette als Standard ausgetauscht wird, sind innerhalb des Lasers aufgrund der erforderlichen mechanischen Präzision beim Bau eines Probenwechslers wohl kaum zu realisieren, da schon kleine Verkantungen der Küvette zur vorherigen Probenposition große Signaländerungen des Lasers durch Reflektionsverluste an den Küvettenfenstern hervorrufen würden. Außerdem würde man zwei identische Küvetten benötigen.

Die Absorptionsmessungen von gelösten Substanzen innerhalb des Lasers erfolgten so, daß die Absorption der leeren Küvette in dem untersuchten Spektralbereich aufgenommen wurde, dann die Absorption des Lösungsmittels und schließlich die Absorption der gelösten Substanz.

In diesem Lasersystem wurde die Absorption im Laserresonator bei einer vorgewählten Wellenlänge durch das Verhältnis der Signalintensitäten der vom Cavity Dumper aus dem Laser ausgekoppelten Pulse von leerer zu der mit einer Absorptionsprobe gefüllten Küvette ermittelt.

Die Wellenlänge wurde durch das tuning wedge und das Feinetalon eingestellt. Die Spektren wurden in der Regel in jeweils 1o Å Schritten punktweise in dem Wellenlängenintervall vermessen. Um zu gewährleisten, daß der Laser nur eine Linie emittierte und um Interferenzen im Laser beobachten zu können, wurde das ausgekoppelte Signal durch eine Aufweitungsoptik auf den Monochromator gegeben und vom optischen Vielkanalanalysator aufgenommen. Die Pulse des Cavity Dumpers wurde über eine pin- Photodiode BPW 24 (Anstiegszeit 7 ns) von einem Samplingoszilloskop (Tektronix 5 S 14 N) registriert und mit einem X-Y-Schreiber aufgezeichnet.

Das vom Cavity Dumper ausgekoppelte Signal ist von verschiedenen Parametern des Lasersystems abhängig:

- Mit wachsender Repetitionsfrequenz nimmt die Pulsintensität ab. Der Zusammenhang zwischen Pulshöhe und Repetitionsfrequenz konnte experimentell ermittelt werden, wenn die interne Repetitionsfrequenzelektronik der Cavity Dumper- Steuerung durch einen externen Frequenzgenerator ersetzt wurde. Die Braggzelle arbeitete bis 7 MHz. Im Bereich von 7 MHz bis 4 MHz stieg das Signal mit fallender Frequenz langsam an. Zwischen 4 MHz und 8oo kHz hatte die Kurve einen schwach s-förmigen Verlauf und strebte bei noch niedrigeren Frequenzen einem Grenzwert zu. Die höchste Leistung wurde bei 4oo Hz erreicht. Bei dieser Frequenz ist aber das Sampling-Oszilloskop nicht mehr triggerbar. Deshalb wurde eine Frequenz von 8oo kHz gewählt, bei der 8o% der maximalen Pulsleitung erreicht wurden.

- Das Pulssignal wächst linear mit der Pumpleistung des Ar^+-Lasers.

- Das Pulssignal ist abhängig vom gewählten TE Mode des

Farbstofflasers. Es ist am größten beim $T.E.M_{oo}$.

- Form und Intensität des ausgekoppelten Signals hängen von der Länge des Resonators ab. Verkürzt man den Laserresonator, so verbreitert sich der Puls, und seine Intensität nimmt ab. Dies läßt sich erklären aus dem Verhältnis von Umlaufzeit des Lichtes im Resonator zur Dauer des Pulses. Die Pulse haben eine Halbwertsbreite von ca. 16 ns. Bei der für die Messungen gewählten Länge des Resonators von ca. 1,8o m benötigt das Licht für einen vollen Umlauf im Resonator 12 ns. In kürzeren Laserresonatoren ist die Umlaufzeit des Lichtes wesentlich kleiner als die Dauer des Pulses, so daß Licht nach weiteren Umläufen noch durch denselben Puls ausgekoppelt werden kann.

- Die Intensität des Signals ist stark abhängig von der Ausrichtung der Laserspiegel, der Braggzelle und der Küvette, also von der richtigen Justage der optischen Komponenten im Farbstofflasersystem. Die Absorptionsmessungen im Laserresonator sind deshalb nur dann reproduzierbar durchzuführen, wenn sich die für die Messungen eingestellten Betriebsparameter innerhalb oder zwischen den Messungen nicht ändern bzw. reproduzierbar korrigieren lassen.

Das Verhältnis zwischen Extinktion der Strahlung und den gemessenen Pulsintensitäten des Cavity Dumper Signals wurde bei dieser Einstrahlmethode durch eine Eichmessung festgelegt. Für Eichmessungen muß gewährleistet sein, daß die Änderung der Lichtintensität ausschließlich durch die Absorption der eingesetzten Probe erfolgt und nicht durch andere Effekte, wie z.B. thermal lensing / 66 / vorgetäuscht wird.

Der thermal lensing Effekt beruht darauf, daß sich die Probe, die Laserlicht absorbiert, durch die Absorption erwärmt. Diese Erwärmung erfolgt aber nicht einheitlich im Laserstrahl, sondern folgt dem Querschnittsstrahlprofil des Lasers. Beim TEM_{00}-Mode ist der Querschnitt der Strahlintensität ein Gaußprofil. Die meisten Flüssigkeiten haben einen positiven thermischen Ausdehnungskoeffizienten und einen negativen Temperaturkoeffizienten des Brechungsindexes, so daß der durch diese Proben durchtretende Strahl divergiert / 67 /.

Das durch den Cavity Dumper ausgekoppelte Signal ist zum Querschnitt des Laserstrahls im Resonator proportional / 68 /, d.h. eine Aufweitung des Strahls durch thermal lensing würde auch eine Aufweitung der Strahltaille in der Braggzelle verursachen und damit die Pulsintensität beeinflussen.

An Wasser kann man thermal lensing nur sehr schlecht beobachten / 69 /, so daß zu den Eichmessungen eine wässrige Lösung einer Substanz gewählt wurde, deren Spektrum in dem Meßbereich eine breite unstrukturierte Bande besitzt. Es wurden Cr (III)-Chlorid-Lösungen eingesetzt.

In dem benutzten Spektralbereich konnte keine Absorption durch H_2O gefunden werden. Die Abweichungen der Signalintensitäten einer mit Wasser gefüllten Küvette von der der leeren Küvette betrugen etwa 1 - 2%.

Der Meßbereich, der für die Ermittlung der Extinktion ausgenutzt werden konnte, lag zwischen $8 \cdot 10^{-4}$ und $1 \cdot 10^{-5}$. Die kleinste noch meßbare Extinktion betrug $5 \cdot 10^{-6}$.

Experimentell ergab sich keine Wellenlängenabhängigkeit der Eichkurve. Ihre Form änderte sich lediglich bei Änderung der Betriebsparameter.

Die in Abb.22 dargestellte Kurve bezieht sich damit nur auf die folgenden eingestellten Größen:

- Die Laserschwelle lag bei einer Pumpleistung von 350 mW (mit wassergefüllter Küvette im Farbstofflaserresonator).
- Die Farbstofflösung war $2 \cdot 10^{-3}$ molar.
- Die Intensität des Pumplasers betrug 1500 mW (Anregung aller Linien im blau-grünen Spektralbereich).
- Die Einstellung der elektrischen Pulsleistung für den Piezokristall an der Braggzelle betrug 4.9 Skalenteile. Der Zusammenhang zwischen Spannungspuls und Intensität des optischen Pulses ist im Bereich großer Pulsleistungen linear. Dabei bewirken kleine Änderungen der elektrischen Leistung große Veränderungen der Pulsintensität des optischen Signals. Deshalb wurde bei der Messung das Signal des Spannungspulses mit registriert. Dafür wurde zwischen Braggzelle und Cavity Dumper - Steuerung ein directional coupler eingesetzt, der einen kleinen Teil des zur Braggzelle laufenden Pulses abzweigte. Dieses Signal wurde ebenfalls auf dem Sampling - Oszilloskop aufgenommen.
- Die Repetitionsfrequenz der Pulse betrug 800 kHz.
- Das Farbstofflasersystem wurde im TEM_{oo} - Mode betrieben.

Die ins Verhältnis gesetzten Intensitäten in Abb. 22 sind nicht die Intensitäten der Pulsmaxima sondern die mittleren Pulsleistungen gemäß

$$I = \frac{1}{\Delta t} \int_{t}^{t+\Delta t} I(t)\, dt \,, \qquad (110)$$

wobei das Zeitintervall Δt die Dauer des Pulses ist.

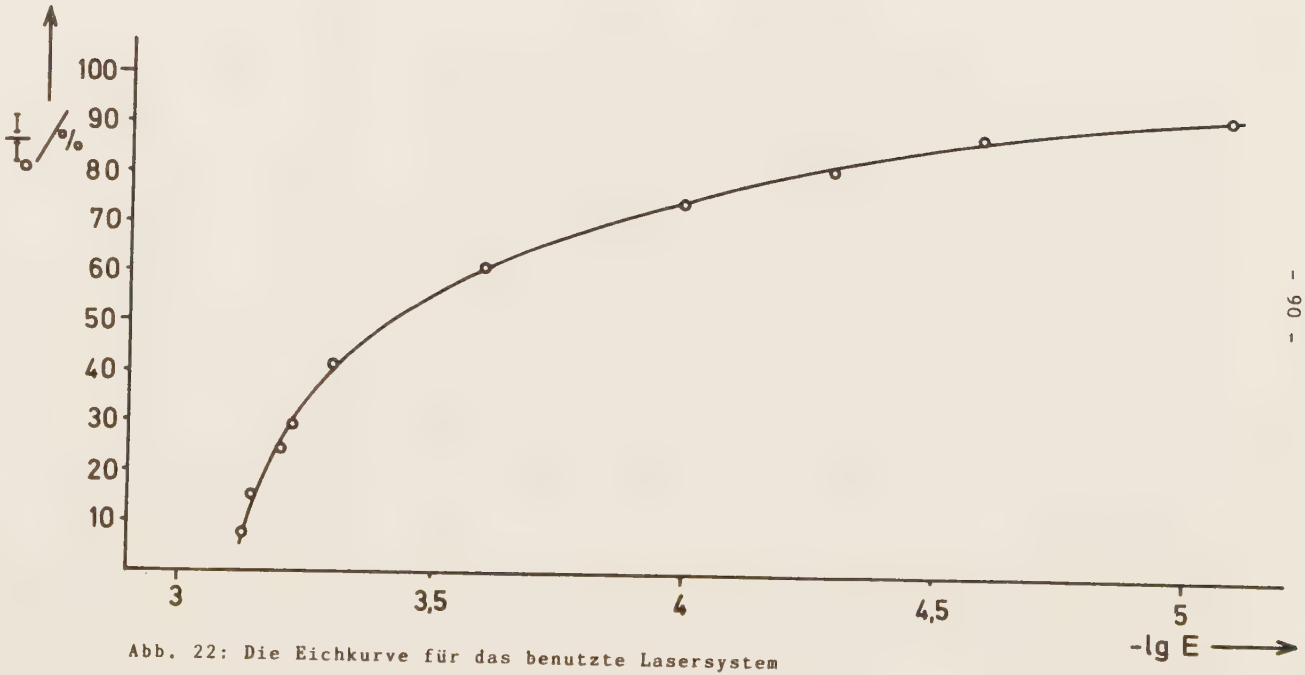


Abb. 22: Die Eichkurve für das benutzte Lasersystem

Das Integral wurde aus der vom Sampling - Oszilloskop ausgeschriebenen Kurve planimetrisch ermittelt.

Zur Aufnahme des Singulett - Triplett Überganges an gelösten Molekülen muß auch das Lösungsmittel bestimmte Voraussetzungen erfüllen:

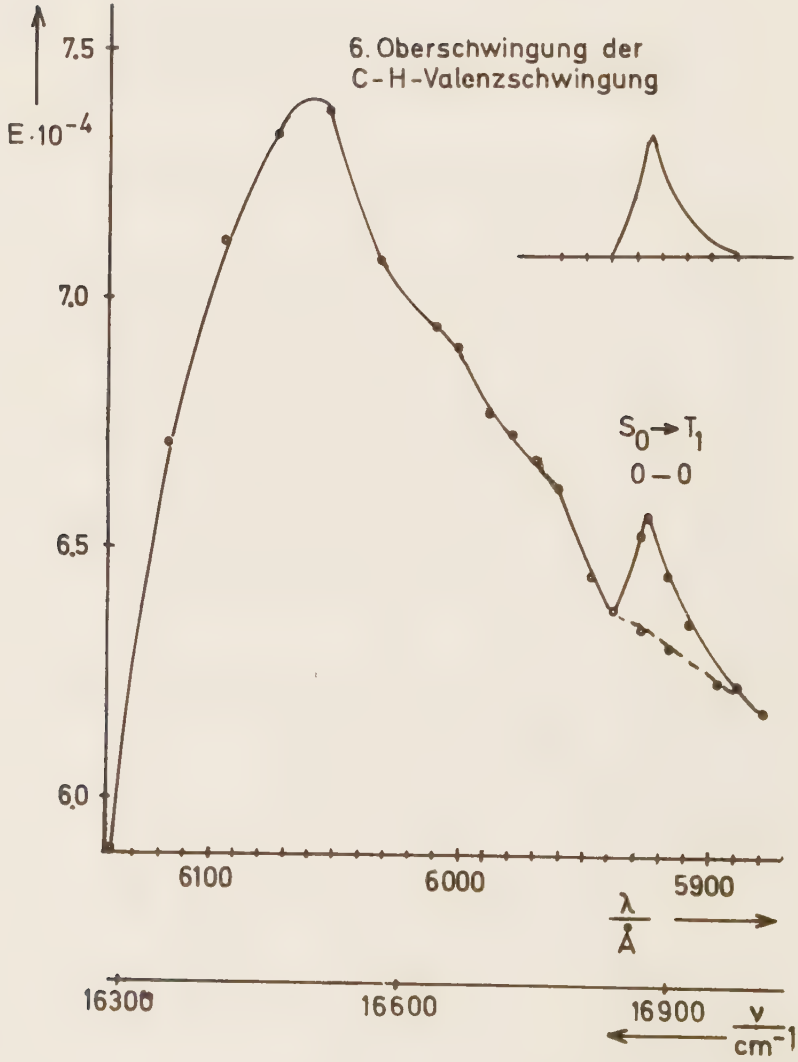
- Die zu vermessende Substanz muß in dem Lösungsmittel gut löslich sein, da aufgrund des kleinen Absorptionsquerschnitts nur bei einer hohen Konzentration an gelösten Molekülen eine meßbare Extinktion zu erwarten ist.
- Die Absorption des Lösungsmittels sollte im Bereich des $S_o \rightarrow T_1$ Überganges der zu vermessenden Substanz möglichst gering sein.

Die letzte Voraussetzung ist im speziellen Fall des Pyrens weit weniger gut zu erfüllen als die erste. Im Wellenlängengebiet des Singulett - Triplett Überganges des Pyrens liegt der Erwartungsbereich der sechsten Oberschwingung von C-H-Valenzschwingungen aromatischer und aliphatischer Moleküle / 70/71 /. Da diese Absorptionen vom Lösungsmittel und nicht von der gelösten Substanz herrühren, ist zu erwarten, daß ihre Extinktionen relativ groß sind gegenüber der des Singulett - Triplett Überganges.

Es wurden Diethyläther, Ethanol, Cyclohexan und Benzol untersucht. Alle Substanzen wiesen in dem Wellenlängenintervall Absorptionen auf.

Von den sechsten Oberschwingungen dieser Moleküle ist nur die des Benzols eingehend untersucht worden / 70 / 72 / 73 /, so daß die spektralen Daten mit denen aus dieser Arbeit verglichen werden konnten. In Abbildung 23 ist die Absorptionsbande der sechsten Oberschwingung des Benzols dargestellt.

Abb. 23: Das aufgenommene Absorptionsspektrum von Pyren in Benzol



Die mit verschiedenen Methoden ermittelten Extinktionen E wurden in Tabelle 2 dem Wert aus dieser Untersuchung gegenübergestellt.

Tabelle 2

E / cm^{-1}	Methode
$7.4 \cdot 10^{-4}$	Absorption im Laserresonator
$7.2 \cdot 10^{-4}$	Wellenlängenmodulationsspektroskopie / 72 /
$6 \cdot 10^{-4}$	thermal lensing Spektroskopie / 70/
$2.1 \cdot 10^{-3}$	Photo - Akustik - Spektroskopie /73 /

Zur Bestimmung der Extinktion des Singulett - Triplett Überganges im Pyren wurde eine $4 \cdot 10^{-2}$ m benzolische Lösung vermessen. Das eingesetzte Benzol war ein Uvasol der Firma Merck.

Die 0-0 Bande des Singulett - Triplett Überganges im Spektrum des in Benzol gelösten Pyrens (Abb. 23) liegt auf der höherfrequenten Flanke der C-H-Valenzoberschwingung des Benzols.

Aus der Differenz der Extinktionswerte der Pyrenlösung und des reinen Benzols ergab sich die Extinktion für den spinverbotenen Übergang. Bei der Wellenzahl $\tilde{\nu} = 5924\ cm^{-1}$ beträgt die Extinktion $2.4 \cdot 10^{-5}$. Das entspricht einem Absorptionsquerschnitt von $2.3 \cdot 10^{-24}\ cm^2$ oder einem Extinktionskoeffizienten von $\varepsilon = 6 \cdot 10^{-4}\ 1\ mol^{-1}\ cm^{-1}$, wenn man trotz der hohen Pyrenkonzentration die Gültigkeit des Lambert - Beer - Bouguerschen Gesetzes voraussetzt.

Der relative Fehler dieses Wertes ergab sich aus einer Fehlerabschätzung zu 3%, wobei der größte Einzelfehler in der planimetrischen Bestimmung der mittleren Pulsleistung lag.

4. Zusammenfassung

Mit der zu dieser Arbeit aufgebauten Apparatur lassen sich spinverbotene optische Übergänge in aromatischen Molekülen mit dreierlei Methoden untersuchen. Dies wurde am Beispiel des Pyrens gezeigt.
Die Vermessung des Anregungsspektrums der verzögerten Fluoreszenz erwies sich dabei als Indikator für bestimmte molekulare Fehlordnungen im organischen Molekülkristall.

Da auch Resonanzstreuspektren trotz des geringen Übergangsmomentes der direkten Singulett - Triplett Anregung am Triplettniveau gemessen werden können, kann man detailliertere Daten über das Schwingungsverhalten angeregter Triplettmoleküle erhalten. Dies könnte die Grundlage für die Untersuchung der Geometrie angeregter Triplettmoleküle bilden. Da es neben der Vermessung des Resonanz-Rayleighspektrums auch möglich ist, Resonanz - Ramananregungsspektren an Triplettzuständen aufzunehmen, läßt sich die Veränderung jeder einzelnen ramanaktiven Schwingung beim Übergang von der Grundzustandsgeometrie in die Geometrie des angeregten Triplettzustandes studieren.

Messungen von Absorptionen im Laserresonator gestatten neben Aufnahmen von Singulett - Triplett Übergängen in gelösten Molekülen die Registrierung hoch angeregter Schwingungszustände. Aus den spektroskopischen Daten dieser Schwingungen lassen sich Aussagen über die Anharmonizität der Grundschwingungen sowie durch Benutzung des Modelles der lokalen Schwingungsmoden im Molekül auch Angaben über den innermolekularen Schwingungsenergietransfer machen/ 71 /.

LITERATURVERZEICHNIS

/ 1/ M. Kasha, J. Chem. Phys. 2o, 71 (1952)

/ 2/ S.P. Mc Glynn, T.Azumi u. M.Kasha, J. Chem. Phys. 4o, 5o7 (1964)

/ 3/ D.F. Evans, Nature, 178, 534 (1956); J.Chem.Soc., 1351 (1957); J.Chem. Soc., 2753 (1959)

/ 4/ A.P. Marchetti u. P.R. Kearns, J. Am.Chem.Soc., 89, 768 (1967)

/ 5/ P. Avakian u. E.Abramson, J.Chem.Phys.,43, 821 (1965)

/ 6/ K.W.F. Kohlrausch, Ramanspektren, New York (1972)

/ 7/ G. Herzberg, Molecular Spektra and Molecular Struktures, Vol. II, Infrared and Raman Spectra, Princeton, 1968

/ 8/ W.L. Peticolas, Multiphoton Spectroscopy, in Annual Review of Physical Chemistry, Vol.18, 1967

/ 9/ J.N. Murrell, Elektronenspektren organischer Moleküle, B.I. Hochschultaschenbuch 25o/25o a, Mannheim 1967

/1o/ G. Eder, Quantenmechanik I, B.I. Hochschultaschenbuch 264/264 a, Mannheim 1968

/11/ M. Born, Optik, Berlin 1965

/12/ H. Eyring, J. Walter u. G.Kimball,Quantum Chemistry, Chap. VIII, New York 1944

/13/ H. Eyring, J. Walter u. G. Kimball,Quantum Chemistry, S. 111, New York 1944

/14/ W. Döring, Einführung in die theoretische Physik, III, Optik, Sammlung Göschen, Bd. 76 , Berlin 1963

/15/ J.C. Slater, Quantum Theory of Molecules and Solids, Vol.1, New York 1963

/16/ I. Levine, Quantum Chemistry, Vol.1, Boston 197o

/17/ W. Siebrand u. M.Z. Zgierski, Resonance Raman Spectroscopy - A Key to Vibronic Coupling, Exited States, Vol. 4, Herausg. E.C. Lim, Academic Press 1979

/18/ O.S.Mortensen u. S. Hassing, Chapter 1 in Advances in Infrared and Raman Spectroscopy, Vol.6, Herausg. R.J. Clark u. R.E. Hester, 198o

/19/ S.P. Mc Glynn, T. Azumi u. M. Kinoshita, Molecular Spectroscopy of the Triplett State, New Jersey 1969

/2o/ D.S. Mc Clure, J. Chem. Phys. 17, 665 (1949)

/21/ A.R. Edmonds, Drehimpulse in der Quantenmechanik, B.I. Hochschultaschenbuch 53/53 a , Mannheim 1964

/22/ B.R.Henry u. W. Siebrand, Radiationless Transitions in Organic Molecular Photophysics, Vol. 1, Ed. J.B. Birks, London 1975

/23/ J. Tang u. A.C. Albrecht, in Raman Spectroscopy, Vol.2, Herausg. H.A. Szymanski, New York

/24/ J.B. Birks, The Spectroscopy of the Electronic States of Aromatic Hydrocarbons in Organic Molecular Photophysics, Vol.1, Herausg. J.B. Birks, London 1975

/25/ siehe /22/

/26/ W. Siebrand u. M.Z. Zgierski, Chem. Phys. 52, 321, (1980)

/27/ R. Hochstrasser u. S. Lower, J.Chem. Phys., 4o, 1o41,(1964)

/28/ B.R. Henry u. W. Siebrand, J. Chem.Phys., 54,1o72 (1971)

/29/ A.S. Davydov, Theory of Molecular Excitons, New York 1962

/3o/ H. Port u. K. Mistelberger, J. Luminescence 12/13, 351, (1976)

/31/ J.B. Birks, Photophysics of Aromatic Molecules - A Postscript in Organic Molecular Photophysics, Vol.2, Ed. J.B. Birks, London 1975

/32/ P.W. Kruse, L.D. Mc Glauchlin u. R.B. Mc Quistan, Grundlagen der Infrarottechnik, Stuttgart 1971

/33/ Instruction Manual - Model 1216 Multichannel Detector Controller (PAR)

/34/ K.W. Busch u.G.H. Morrison, Anal.Chem 45, 713 A, (1973)

/35/ A. Bree, R.A. Kydd, T.N. Misra u. V.V. Vilkos, Spektrochimica Acta, 27 A, 2315 (1971)

/36/ A. Camerman u. J.Trotter, Acta Cryst. 18, 636, (1965)

/37/ N.Y. Chu u. D.R. Kearns, Mol. Cryst. Liq. Cryst. 16, 61 (1972)

/38/ K. Mistelberger u. H.Port, Mol.Cryst. Liq.Cryst. 57, 2o3 (198o)

/39/ L. Peter u. G. Vaubel, Chem. Phys. Letters, 21, 158 (1973)

/4o/ I.B. Berlman, J. Phys. Chem., 74, 3o85 (1974)

/41/ Ermolaev, Opt. Spectroscopy, 16, 383 (1964)

/42/ K. Ohno, Chem Phys. Letters, 64, 56o (1979)

/43/ G.W. Robinson, Ann. Rev. Phys. Chem.,21, 429 (197o)

/44/ K.W. Benz u. H.C. Wolf, Z.Naturforsch.,19 a, 181 (1964)

/45/ R.G. Kepler, J.C. Caris, P. Avakian u. E.Abramson, Phys.Rev. Letters 1o, 4oo (1963)

/46/ Filterkatalog der Firma Schott

/47/ P.P. Craig u. PC. Hobbins, J.Chem. Soc., 539 (1955)

/48/ V. Ern, Chemical Physics, 25, 3o7 (1977)

/49/ D. Goode, Y. Lupien, W. Siebrand u. D.F.Williams, Chem. Phys. Letters, 25, 3o8 (1974)

/5o/ P.V. Huong, Chemical Application of Resonance, Raman Spektroscopy in Vibrational Spectra and Structure, Vol. 9, Amsterdam 1981

/51/ E. Molwo u.W. Kaule, Maser u. Laser, B.I. Hochschultaschenbuch 79/79a, Mannheim 1968

/52/ A. Yaviv, Quantum Electronics,2nd Ed., New York 1975

/53/ M. Sargent III, M.O. Scully u.W.E.Lamb, Laser Physics, London 1974

/54/ N.C.Peterson, M.J. Kurylo, W. Braun, M. Bass u. R.A. Keller, J.Opt.Soc. Am., 61, 746 (1971)

/55/ H.v. Weyssenhoff u. V. Rehling,
Z. Naturforsch. 29a, 256 (1974)

/56/ F. Stoeckel, M.A. Melieres u. M. Chenevier,
J. Chem. Phys. 76, 2191 (1982)

/57/ R. Trash, H.v.Weyssenhoff u. J. Sirk, J.Chem.
Phys. 55, 4659 (1971)

/58/ T.W. Hänsch, A.L. Schawlow u. P. Toschek,
IEEE J. Quantum Electronics, Vol, QE - 8,
8o2 (1972)

/59/ W. Brunner u. H. Paul, Opt. Commun. 12, 252 (1974)

/6o/ K. Thoma, Opt. Commun.15, 17 (1975)

/61/ V.R. Miromenko, V.I. Yudson, Opt.Commun.,
34, 397 (198o)

/62/ Instruction Manual, Model 375, Tunable Dye Laser,
Spectra Physics

/63/ W. Demtröder , Grundlagen und Techniken der
Laserspektroskopie, Springer Verlag, Berlin 1977

/64/ Bergmann Schaefer, Lehrbuch der Experimental-
physik, Bd. B, Optik, Berlin 1966

/65/ G.K. Grau, Quantenelektronik, Braunschweig 1978

/66/ J.P. Gordon, R.C. Leite, R.S. Moore, S.P. Porto
J.R. Whinnery, J.Appl. Phys.,36, 3 (1965)

/67/ J.R. Whinnery, Acc. Chem.Res.,7, 225 (1974)

/68/ D. Maydan, IEEE J. Quant. Electronics,
Vol. QE - 6, 15, (197o)

/69/ D. Solimini, J. Appl. Phys.,37, 3314 (1966)

/7o/ R.L. Swofford, M.E. Long u.A.C. Albrecht,
J. Chem. Phys., 65, 179 (1976)

/71/ H.L. Fang, R.L.Swofford, Laser Spectroscopic Studies
of Highly Excited Vibrations, in Advances in Laser
Spectroscopy, Vol 1, Herausg. B.A. Garetz, J.R. Lom-
bardi, Philadelphia 1982

/72/ E.I. Moses, C.L. Tang, Opt. Lett.,1, 115 (1977)

/73/ C.K. Patel, A.C. Tam, Chem. Phys. Lett., 62, 511 (1979)

Lebenslauf

Am 6.12.1949 wurde ich, Hans Hermann Bettermann, als Sohn des Sattlermeisters Hermann Bettermann und seiner Frau Margarete, geb. Fischer, in Bremerhaven geboren.

Von 1956 bis 1961 besuchte ich in Bremerhaven die Volksschule. Im Jahre 1961 übersiedelten wir nach Düsseldorf. Dort besuchte ich zunächst die Realschule Wersten und wechselte nach der Mittleren Reife zum Gymnasium über. Im März 1970 bestand ich die Reifeprüfung.

Anschließend studierte ich zwei Semester Mathematik an der Universität zu Köln und begann im Sommersemester 1971 das Studium der Chemie an der Universität Düsseldorf. Dort bestand ich im Oktober 1974 das Diplomchemiker-Vorexamen und im April 1978 die mündliche Diplomprüfung. Die Diplomarbeit fertigte ich im Institut für Physikalische Chemie unter Anleitung von Herrn Prof. Dr. H.-H. Perkampus an.
Im Juli 1979 begann ich mit meiner Doktorarbeit im selben Institut.

Von Februar 1977 bis März 1978 war ich im Rechenzentrum der Universität Düsseldorf und von Mai 1978 bis Juni 1979 im Institut für Physikalische Chemie als studentische Hilfskraft beschäftigt. In der Zeit von Juli 1979 bis März 1983 war ich als Verwalter der Stelle eines wissenschaftlichen Assistenten im Institut für Physikalische Chemie tätig.

Seit dem 1. April 1977 bin ich mit meiner Frau Petra, geb. Uebach, verheiratet. Am 26. März 1983 wurde unser Sohn Linus geboren.